

PUBLICATIONS DE L'UNIVERSITÉ DE NANCY
COLLECTION DES THÈSES DE LA FACULTÉ DES SCIENCES
SCIENCES PHYSIQUES

PREMIERE THESE

Contribution à l'étude des phénomènes d'interdiffusion dans les alliages binaires de substitution et d'hétérodiffusion dans les métaux de transition du groupe du fer.

DEUXIEME THESE

Etude de la diffusion dans les métaux solides par résonance magnétique nucléaire.

présentées à la Faculté des Sciences de l'Université de Nancy
pour obtenir le grade de Docteur-ès-Sciences Appliquées

par

Michel BADIA

Ingénieur Civil des Mines

Soutenues le 23 Juin 1969, devant la Commission d'Examen

JURY :

Monsieur le Professeur R. FAIVRE *Président*

Messieurs A. VIGNES
M. GERL } *Examineurs*

Monsieur J. PHILIBERT *Invité*

1 9 6 9



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41555002_0063

PUBLICATIONS DE L'UNIVERSITÉ DE NANCY
COLLECTION DES THÈSES DE LA FACULTÉ DES SCIENCES
SCIENCES PHYSIQUES

PREMIÈRE THÈSE

**Contribution à l'étude des phénomènes d'interdiffusion dans
les alliages binaires de substitution et d'hétérodiffusion dans
les métaux de transition du groupe du fer.**

DEUXIÈME THÈSE

**Étude de la diffusion dans les métaux solides par résonance
magnétique nucléaire.**

présentées à la Faculté des Sciences de l'Université de Nancy
pour obtenir le grade de Docteur-ès-Sciences Appliquées

par

Michel BADIA

Ingénieur Civil des Mines

Soutenues le 23 Juin 1969, devant la Commission d'Examen

JURY :

Monsieur le Professeur R. FAIVRE *Président*

Messieurs A. VIGNES }
M. GERL } *Examineurs*

Monsieur J. PHILIBERT *Invité*

1 9 6 9



ANNEE SCOLAIRE 1968 - 1969

=====

Doyen : M. AUBRY

Assesseur : M. GAY

Doyens Honoraires : MM. CORNUBERT - ROUBAULTProfesseurs Honoraires : MM. RAYBAUD - LAFFITTE - LERAY - JOLY - LAPORTE - EICHHORN - CAPELLE - GODEMENT - DUBREUIL - L. SCHWARTZ - DIEUDONNE - DE MALLEMANN - LONGCHAMBON - LETORT - DODE - GAUTHIER - GOUDET - OLMER - CORNUBERT - CHAPELLE - GUERIN - WAHLMaîtres de Conférences Honoraires : MM. LIENHART - PIERRET - Melle MATHIEUProfesseurs

MM. ROUBAULT	Géologie	NEEL	Chimie Organique Indus.
VEILLET	Biologie Animale	GAYET	Physiologie
BARRIOL	Chimie Théorique	HADNI	Physique
BIZETTE	Physique	* BASTICK	Chimie
GUILLIEN	Electronique	DUCHAUFOR	Pédologie
LEGRAS	Mécanique Rationnelle	GARNIER	Agronomie
BOLFA	Minéralogie	BERNARD	Géologie Appliquée
NICLAUSE	Chimie	* CHAMPIER	Physique
FAIVRE	Physique Appliquée	* GAY	Chimie Biologique
AUBRY	Chimie Minérale	STEPHAN	Zoologie
COPPENS	Radiogéologie	* CONDE	Zoologie
DUVAL	Chimie	* WERNER	Botanique
FRUHLING	Physique	EYMARD	Calcul différentiel & Intégral
HILLY	Géologie	LEVISALLES	Chimie Organique
LE GOFF	Génie Chimique	FELDEN	Physique
SUHNER	Physique Expérimentale	* GOSSE	Mécanique Physique
CHAPON	Chimie Biologique	* DAVOINE	Physique (E.N.S.M.I.M.)
HEROLD	Chimie Minérale Indus.	HORN	Physique (1er Cycle)
SCHWARTZ B.	Exploitation Minière	* ROCCI	Géologie
* MALAPRADE	Chimie	* Mme LUMER	Mathématiques
MANGENOT	Botanique	DELPUECH	Chimie Physique

N Chimie Biologique
 N Mécanique Appliquée
 N Analyse Supérieure
 N Méthodes Mathématiques de la Physique
 N Mécanique Rationnelle

(*) Professeur titulaire à titre personnel

Maîtres de Conférences

Mme	BASTICK	Chimie P.C. Epinal
MM.	GUDEFIN	Physique
	VUILLAUME	Psychophysiologie
	FRENTZ	Biologie Animale
	MARI	Chimie (I.S.I.N.)
	AUROUZE	Géologie
	DEVIOT	Physique du Solide
	FLECHON	Physique P.C.
Mlle	HUET	Mathématiques C.B.G.
MM.	VIGNES	Métallurgie
	BALESDENT	Thermodynamique, Chimie Appliquée (E.N.S.I.C.)
	BLAZY	Minéralogie Appliquée (E.N.S.G.)
	JANOT	Physique P.C. Epinal
	JACQUIN	Pédologie et Chimie Agricoles
	MAINARD	Physique M.P.
	CACHAN	Entomologie Appliquée (E.N.S.A.)
	MARTIN	Chimie P.C.
	PAULMIER	Mécanique Expérimentale
	PROTAS	Minéralogie
	JOZEFOWICZ	Physico-Chimie
	JURAIN	Géologie C.B.G.
	RIVAIL	Chimie Appliquée (C.U.C.E.S.)
	VILLERMAUX	Génie Chimique
	METCHE	Biochimie Appliquée (Brasserie)
	PAIR	Mathématiques Appliquées
	BAUMANN	Physique (1er Cycle)
	DURAND	Physique
	GRANGE	Physique (I.S.I.N.)
	DEPAIX	Probabilités et Statistiques
	BAVEREZ	Chimie (E.N.S.I.C.)
	N.....	Mécanique des Fluides (I.S.I.N.)
	N.....	Mécanique (I.S.I.N.)
	N.....	Mathématiques
	N.....	Mathématiques P.C.
	N.....	Mathématiques C.B.G.
	N.....	Physiologie Animale
	N.....	Mathématiques M.P.
	N.....	Exploitation Minière (E.N.S.M.I.M.)

A Monsieur le Professeur A. VIGNES

En témoignage de ma reconnaissance

AVANT - PROPOS

Ce travail a été effectué sous la direction de Monsieur A. VIGNES, Professeur à l'Ecole Nationale Supérieure de la Métallurgie et de l'Industrie des Mines de Nancy.

Nous exprimons nos remerciements les plus vifs à Monsieur VIGNES pour les conseils et les suggestions qu'il nous a prodigués au cours de cette étude, pour l'aide précieuse qu'il nous a apportée lors de sa mise au point : nous lui sommes très reconnaissants de la formation qu'il nous a donnée.

Nous tenons à exprimer notre vive gratitude à Monsieur le Professeur R. FAIVRE, Directeur du Laboratoire de Physique de l'Etat Métallique de Nancy, qui nous a fait découvrir la Métallurgie lors de nos études à l'Ecole des Mines, pour l'intérêt qu'il nous témoigne et pour l'honneur qu'il nous fait en présidant notre jury.

Nous sommes très reconnaissants à Monsieur J. PHILIBERT, Chef de Département à l'Institut de Recherches de la Sidérurgie Française, d'avoir bien voulu faire partie du jury et de poursuivre ainsi les nombreux entretiens que nous avons eus avec son Equipe tout au long de notre recherche.

Nos remerciements vont également à Monsieur GERL, Maître de Conférences à la Faculté des Sciences de Nancy, qui a accepté de participer à notre jury.

Nous n'oublierons pas le personnel technique du Laboratoire qui nous a assistés dans nos expériences, ni Madame LEHMANN qui a eu la lourde tâche de préparer l'impression de ce mémoire.

TABLE des MATIERES

INTRODUCTION	1
CHAPITRE I : METHODES ET TECHNIQUES DE MESURE DES COEFFICIENTS DE DIFFUSION	7
I-1. Méthodes de résolution de l'équation de Fick	8
I-1.1. Méthode de Boltzmann-Matano : Détermination du coefficient d'interdiffusion à partir de couples massifs	8
I-1.2. Méthode de Hall : Détermination des coefficients d'interdiffusion à dilution infinie, à partir de couples massifs	11
I-1.3. Méthode du film mince : Détermination des coefficients d'autodiffusion D_{AA}^0 et d'hétérodiffusion $D_{A(B)}^0$	14
I-2. Techniques expérimentales	15
I-3. Techniques d'analyse	18
I-3.1. Microanalyse par sonde électronique (CAMECA)	18
I-3.2. Spectrométrie γ	21
CHAPITRE II : MODIFICATIONS STRUCTURALES DANS UN COUPLE DE DIFFUSION LEUR NATURE ET LEUR INFLUENCE SUR LE PROCESSUS D'INTER-DIFFUSION	22
II-1. Introduction	22
II-2. Systèmes or-cuivre, cuivre-palladium, nickel-palladium	27
II-2.1. Système or-cuivre	27
II-2.2. Système cuivre-palladium	29
II-2.3. Système nickel-palladium	29
II-3. Systèmes fer-nickel et fer-cobalt	31

II-4. Etude de l'effet Kirkendall dans les couples Fe/Ni	37
II-4.1. Effet d'une pression uniaxiale sur l'effet Kirkendall	38
II-5. Conclusion	39
 <u>CHAPITRE III</u> : INTERDIFFUSION DANS LES SYSTEMES Fe-Ni, Fe-Co, Co-Ni, Cu-Pd, Ni-Pd	 44
III-1. Variations du coefficient d'interdiffusion avec la composition et la température dans les systèmes Fe-Ni, Fe-Co, Co-Ni, Cu-Pd, Ni-Pd	45
III-1.1. Résultats	45
III-1.2. Discussion	50
III-2. Interprétation des résultats de l'effet Kirkendall	52
 <u>CHAPITRE IV</u> : AUTODIFFUSION ET HETERODIFFUSION DANS LES METAUX DU GROUPE DU FER	 60
IV-1. Variations avec la température des coefficients d'autodiffusion D_{NiNi} , D_{FeFe} , D_{CoCo} et des coefficients d'hétérodiffusion $D_{Ni(Fe)}$, $D_{Fe(Ni)}$, $D_{Co(Fe)}$, $D_{Fe(Co)}$, $D_{Co(Ni)}$, $D_{Ni(Co)}$	60
IV-1.1. Autodiffusion	61
IV-1.2. Hétérodiffusion	63
IV-2. Analyse des résultats	68
IV-3. Discussion des résultats	69
 CONCLUSIONS	 81
 BIBLIOGRAPHIE	 83

INTRODUCTION

Les propriétés physiques et mécaniques des métaux dépendent étroitement de leur structure. Pour élaborer une structure particulière, il est possible d'agir sur la répartition des atomes dans le métal par des traitements thermiques ou mécaniques appropriés. De nombreux phénomènes et processus métallurgiques (précipitation, homogénéisation des alliages, frittage) sont ainsi contrôlés par le transport de matière, c'est-à-dire par la diffusion. Les paramètres dont dépendent la mobilité des atomes, les phénomènes d'interaction entre plusieurs constituants ... doivent donc être étudiés afin de définir les traitements nécessaires à l'obtention de caractéristiques structurales intéressantes, afin, également, de prévoir les conditions de stabilité de l'alliage obtenu ou plutôt de sa structure.

L'apport des études de diffusion est aussi très important dans le domaine microscopique. Ces études fournissent des informations sur les mécanismes de migration des atomes, sur les énergies caractéristiques des défauts ponctuels qui interviennent dans le processus de diffusion : elles permettent de préciser les modèles atomiques des solides.

Avant de présenter l'étude entreprise et les buts recherchés, nous décrirons rapidement les phénomènes de diffusion dans les alliages binaires de substitution cubiques à faces centrées, en rappelant tout d'abord la définition et la signification des différents coefficients de diffusion que l'on peut déterminer expérimentalement.

Dans un alliage hétérogène soumis à un traitement thermique, la présence de gradients de potentiel chimique entraîne des modifications dans la répartition des éléments. Pour les systèmes binaires, la théorie phénoménologique de la diffusion conduit aux expressions suivantes des flux de diffusion des deux constituants A et B :

$$\phi_A = - D_{AB} \frac{\partial C_A}{\partial z} \quad \text{et} \quad \phi_B = - D_{AB} \frac{\partial C_B}{\partial z}$$

où D_{AB} est le coefficient d'interdiffusion, C_A et C_B les concentrations des éléments A et B (nombre d'atomes par élément de volume), ϕ_A et ϕ_B les flux atomiques définis par rapport à un repère lié à la partie de l'échantillon non affecté par la diffusion.

Le coefficient d'interdiffusion D_{AB} varie généralement avec la composition. Aux faibles dilutions de A, D_{AB} tend vers une valeur limite $D_{A(B)}^\circ$ appelée coefficient d'hétérodiffusion de A dans B qui caractérise la diffusion de traces de l'élément A dans une matrice B. De même, aux faibles dilutions de B, D_{AB} tend vers $D_{B(A)}^\circ$, coefficient d'hétérodiffusion de B dans A (voir figure I).

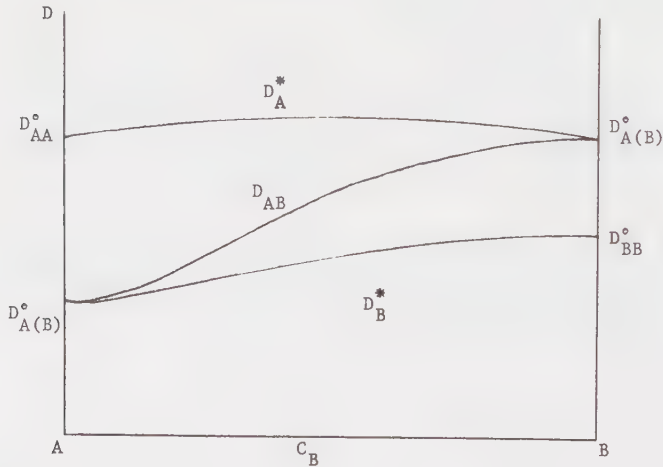


Figure I

La détermination expérimentale du coefficient d'interdiffusion est en général réalisée à partir de couples de diffusion constitués de deux pastilles de composition différente soudées entre elles. Pour étudier le mouvement d'un élément,

A par exemple, dans sa propre matrice, on utilise le plus souvent la méthode du film mince : un radioisotope de l'élément A est déposé sous forme de film mince sur un échantillon de A. Cette méthode s'applique également à l'étude de la diffusion de l'élément A (ou B) dans les alliages AB. Bien que les gradients de concentration soient très faibles, les coefficients de diffusion sont définis par des expressions du type précédent :

$$\phi_i = -D_i^* \frac{\partial C_i}{\partial z} \quad (i = A, B)$$

où D_A^* et D_B^* représentent les coefficients d'autodiffusion de A et B dans les alliages AB ; ils sont fonction de la composition de ces alliages et leurs limites sont, d'une part les coefficients d'autodiffusion des métaux purs, d'autre part les coefficients d'hétérodiffusion (cf. Fig. I).

Ces définitions des coefficients de diffusion sont phénoménologiques. L'analyse des mécanismes de migration des atomes doit être cependant effectuée pour expliciter les coefficients de diffusion et prévoir leurs variations avec la composition et la température.

Dans les alliages solides de substitution, ces mécanismes dépendent de la structure du métal :

a) diffusion par lacunes dans le réseau cristallin : si un site du réseau n'est pas occupé, un atome proche voisin peut sauter en ce site,

b) diffusion le long des lignes de dislocations : le long d'une dislocation coin par exemple, le cristal est en dilatation et les atomes peuvent diffuser plus facilement que dans le réseau compact,

c) diffusion dans les joints de grains : les atomes diffusent aussi très facilement dans les zones de grand désordre que constituent les joints de grains,

d) diffusion en surface : c'est le mode de diffusion le plus rapide. A l'intérieur d'un matériau métallique, ce mécanisme peut être très efficace le long des fissures ou à la surface interne de pores.

Lignes de dislocations, sous-joints, joints de grains, pores constituent ainsi des chemins de diffusion préférentiels qui court-circuitent les échanges lacunaires dans le réseau. Leur contribution au transport global de matière est d'autant plus importante que la température est plus basse et que leur densité est plus grande. En présence d'un seul mécanisme de diffusion, le coefficient correspondant varie avec la température suivant une loi du type $D = D_0 \exp(-Q/RT)$ où le facteur de fréquence D_0 et l'énergie d'activation Q sont des constantes, mais lorsque plusieurs phénomènes entrent en jeu, cette loi n'est plus vérifiée.

Pour mesurer des coefficients de diffusion représentatifs de la diffusion par un mécanisme purement lacunaire (a), on opère donc sur des métaux non déformés, à gros grains, de grande pureté et à température suffisamment élevée.

En outre, au cours d'expériences d'interdiffusion dans des alliages AB, on observe souvent un déplacement de l'interface de soudure (repérée à l'aide de matériaux inertes). Cet effet, l'effet Kirkendall, est une conséquence directe du mécanisme lacunaire ; son interprétation est la suivante : les deux espèces A et B ont des vitesses d'échange avec les lacunes différentes ; si l'élément A est plus "rapide" que l'élément B, il en résulte un transport net d'atomes d'un côté à l'autre de l'échantillon : cela se traduit du côté riche en B par une dilatation due à l'enrichissement en matière et par une contraction de l'autre côté où il y a perte d'atomes. Pour rendre compte du déplacement de l'interface, Darken a proposé de décrire le processus d'interdiffusion à l'aide de deux nouveaux coefficients, les coefficients "intrinsèques" D_A et D_B . Il a ensuite établi entre D_A , D_B , et les coefficients précédemment définis les relations suivantes :

$$D_{AB} = X_A D_B + X_B D_A \quad (X_i \text{ titre atomique})$$

et

$$D_A = \alpha_{AB} D_A^* ; \quad D_B = \alpha_{AB} D_B^*$$

où α_{AB} représente le facteur thermodynamique, $\frac{1 + \partial \ln \gamma_i}{\partial \ln X_i}$

(γ_i est le coefficient d'activité de l'élément i).

Ces relations sont l'objet de nombreuses tentatives de vérification et se trouvent parfois remises en question.

L'effet Kirkendall est souvent accompagné de perturbations importantes de la zone de diffusion : l'apparition de pores est l'une des plus fréquemment observées. Les pores se forment dans la région de l'échantillon où il y a pertes d'atomes et donc sursaturation en lacunes ; lorsque celles-ci ne peuvent pas s'annihiler facilement, elles se condensent après un traitement d'homogénéisation : elles sont liées au processus même d'homogénéisation et constituent un défaut résiduel important.

En dehors de la porosité, d'autres modifications structurales apparaissent dans les zones de diffusion ; ces modifications sont analogues à celles observées dans les métaux déformés à haute température : création de dislocations, polygonisation, recristallisation. Elles seraient provoquées par des contraintes importantes engendrées dans les zones de fort gradient chimique lorsque les constituants de l'alliage ont des tailles atomiques différentes. Plusieurs auteurs ont obtenu des valeurs du coefficient d'interdiffusion différentes suivant le gradient de concentration initial : en traitant dans les mêmes conditions des couples constitués les uns de métaux purs, les autres d'alliages de composition différente, ils ont constaté que les valeurs de D_{AB} obtenues à partir des premiers sont plus élevées que celles obtenues à partir des seconds.

On est ainsi amené à établir un lien entre cette augmentation de la diffusion et les modifications structurales observées, et plus précisément à penser que les changements de structure créés par le processus de diffusion influent en retour sur le transport atomique en provoquant une contribution sup-

plémentaire à celle du mécanisme purement lacunaire. On peut alors se demander quelle est la signification d'un coefficient de diffusion qui dépendrait des conditions expérimentales telles que la valeur du gradient de composition initial.

C'est dans le cadre de la diffusion dans les alliages binaires présentée ci-dessus que s'insère notre étude.

Dans un premier stade, nous avons cherché dans quelles conditions le processus d'interdiffusion provoque, dans la zone de diffusion, des modifications structurales telles que le transport atomique soit notablement accru. Les modifications peuvent être dues soit à une variation très forte du paramètre réticulaire, soit à une différence importante entre les flux ψ des deux espèces mesurés par rapport aux plans du réseau. La porosité qui apparaît dans certains cas peut également jouer un rôle de court-circuit par suite de la rapidité des transports atomiques en surface. Quel que soit le phénomène responsable de la perturbation, la présence dans la zone de diffusion d'un fort gradient de composition est nécessaire au développement de contraintes élevées et à l'apparition de modifications structurales. Aussi la méthode utilisée consiste-t-elle à comparer les valeurs du coefficient d'interdiffusion obtenues en présence d'un gradient élevé (couples de métaux purs) à celles obtenues dans de faibles gradients (couples d'alliages). Elle permet de tester l'efficacité éventuelle des diverses perturbations créées par le processus d'interdiffusion, et, par suite, de déterminer le coefficient caractéristique d'une diffusion non perturbée. L'étude des variations de ce coefficient avec la température et la composition a ensuite été entreprise dans plusieurs systèmes pour essayer de formuler les lois générales de ces variations.

Les systèmes étudiés, fer-nickel, fer-cobalt, cobalt-nickel, cuivre-or, cuivre-palladium et nickel-palladium, forment des solutions solides complètes aux températures élevées et présentent certaines caractéristiques favorables à l'établissement de contraintes et donc à la création de modifications structurales dans les couples de diffusion : soit un facteur de taille important, soit un effet Kirkendall prononcé.

L'augmentation du transport atomique provoquée par des modifications structurales de la zone de diffusion peut avoir des conséquences importantes sur l'effet Kirkendall. Une étude du déplacement de repères placés dans l'interface de soudure a été réalisée dans le système fer-nickel pour préciser l'influence de courts-circuits de diffusion éventuels : le but, comme dans l'étude de l'interdiffusion, est de déterminer les valeurs du déplacement non perturbé pour tester les théories de l'effet Kirkendall, en particulier les relations entre coefficients intrinsèques et coefficients d'autodiffusion.

Dans la deuxième partie, nous avons déterminé les variations avec la température des coefficients d'hétérodiffusion dans les métaux de transition du groupe du fer ($D_{Fe(Ni)}^0$, $D_{Ni(Fe)}^0$, $D_{Co(Ni)}^0$, $D_{Co(Fe)}^0$, $D_{Fe(Co)}^0$). L'influence du gradient initial sur la valeur des coefficients d'hétérodiffusion a été également étudiée. Le but de cette étude est d'obtenir, dans les métaux de transition, des informations sur les énergies de formation et de migration des lacunes ainsi que sur leur énergie d'interaction avec des

impuretés de transition : ces informations sont déduites de la comparaison des énergies d'activation pour l'autodiffusion et l'hétérodiffusion dans un même solvant. L'intérêt de ces déterminations provient de ce que les mesures expérimentales directes sont rares et délicates ; en outre, les théories électroniques de solutions diluées ne permettent pas de prévoir les valeurs de ces énergies dans les métaux de transition, alors qu'elles ont pu être appliquées au cas des métaux nobles.

Les méthodes utilisées pour la détermination des coefficients de diffusion sont des méthodes classiques (méthode de Matano, méthode de Hall, méthode du film mince). Cependant, l'emploi d'un microanalyseur à sonde électronique a grandement facilité nos recherches : d'une part, le caractère ponctuel de l'analyse est très utile lorsqu'on s'intéresse aux anomalies de diffusion ; d'autre part, la possibilité de doser de très faibles concentrations ($< 0,1\%$) permet de réaliser des expériences d'hétérodiffusion sans utiliser de radioisotopes.

CHAPITRE I

METHODES ET TECHNIQUES DE MESURE DES COEFFICIENTS DE DIFFUSION

-000-

Dans ce chapitre, sont décrites les différentes techniques expérimentales et les méthodes d'analyse utilisées au cours de cette étude pour la détermination des coefficients de diffusion.

Le principe de toutes les méthodes consiste à réaliser un couple de diffusion, puis, après un traitement thermique à température constante, à déterminer les profils de concentration des éléments dans la zone de diffusion. A l'aide de la solution de l'équation de Fick correspondant aux conditions initiales et aux limites de l'expérience réalisée, on calcule la valeur du coefficient de diffusion.

Les méthodes et les techniques expérimentales diffèrent suivant le coefficient recherché. Pour la détermination d'un coefficient d'interdiffusion D_{AB} , l'échantillon est constitué par un couple de deux pastilles de compositions différentes, les profils de concentration des éléments étant déterminés par analyse à la microsonde. Les coefficients d'autodiffusion D_{AA}^0 et d'hétérodiffusion $D_{A(B)}^0$ sont en général déterminés par la méthode du film mince radioactif qui consiste à établir, après le traitement de diffusion, la répartition d'un isotope de A préalablement déposé en couche mince sur une pastille de A ou de B. Les possibilités de l'analyse ponctuelle par sonde électronique permettent de développer d'autres techniques et d'autres méthodes de détermination des coefficients d'hétérodiffusion : soit en appliquant la méthode du film mince à des solutés non radioactifs, soit en déterminant les valeurs du coefficient d'interdiffusion aux très grandes dilutions à partir de couples massifs en utilisant la méthode de Hall.

Nous présenterons tout d'abord les diverses méthodes de résolution de l'équation de Fick, puis les différentes techniques de préparation et d'analyse des échantillons.

I-1. METHODES DE RESOLUTION DE L'EQUATION DE FICK

I-1.1. Méthode de Boltzmann-Matano : Détermination du coefficient d'interdiffusion à partir de couples massifs

Cette méthode est utilisée lorsque le coefficient d'interdiffusion, D_{AB} , varie avec la composition, ce qui est le cas général dans les solutions métalliques. Lorsque les volumes atomiques partiels des deux éléments sont constants dans tout le domaine de composition, la seconde loi de Fick s'écrit pour une diffusion unidirectionnelle suivant z :

$$\frac{\partial C_i}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial z} \left(D_{AB} \frac{\partial C_i}{\partial z} \right) \quad (I-1)$$

C_i représente la concentration atomique de l'élément i (nombre d'atomes de cet élément par unité de volume), t le temps. Cette équation est valable pour les deux constituants. Boltzmann [1] a montré que, dans certaines conditions, la concentration C_i ne dépend que d'une seule variable $\lambda = z/2\sqrt{t}$ et que l'équation aux dérivées partielles (1) se réduit à une équation différentielle. La transformation de Boltzmann n'est possible que si D_{AB} n'est fonction que de la composition C_i et si les conditions initiales et aux limites s'expriment en fonction de la variable réduite λ . On peut donc l'appliquer à un couple de diffusion "infini" constitué de deux pastilles de composition différente ; ces deux pastilles doivent être suffisamment épaisses pour que les zones de pénétration après traitement thermique n'atteignent pas leurs extrémités. Dans ce cas, les conditions aux limites et initiales s'expriment bien en fonction de λ , et l'équation (I-1), transformée par le changement de variable $\lambda = z/2\sqrt{t}$, s'écrit :

$$-2\lambda \frac{dC_i}{d\lambda} = \frac{d}{d\lambda} \left(D_{AB} \frac{dC_i}{d\lambda} \right) \quad (I-2)$$

L'intégration de (2) entre $C_{i-\infty}$ et C_i conduit à l'expression suivante de D_{AB} :

$$D_{AB} = -\frac{1}{2t} \int_{C_{i-\infty}}^{C_i} z \, dC_i / \frac{dC_i}{dz} \quad (I-3)$$

Le calcul de la valeur du coefficient d'interdiffusion D_{AB} pour la concentration C_i se ramène à une détermination graphique (Fig. I-1).

* On peut écrire la même équation en considérant les concentrations massiques ρ_i puisque $\rho_i = M_i C_i$.

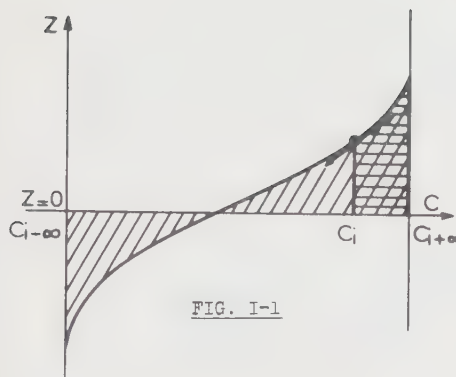


FIG. I-1

Détermination graphique du coefficient d'interdiffusion

dC_i/dz a pour valeur la pente au point (C_i, z) de la courbe concentration-pénétration et l'intégrale est l'aire de la surface comprise entre cette courbe, l'axe (des abscisses) $z = 0$ et les droites $C = C_i$ et $C = C_{i-\infty}$.

Pour définir l'origine des ordonnées (z), on intègre (2) entre les deux valeurs limites de la concentration $C_{i-\infty}$ et $C_{i+\infty}$; on en déduit

$$\int_{C_{i-\infty}}^{C_{i+\infty}} z \, dC = 0$$

L'origine est donc déterminée graphiquement de façon à ce que l'aire sous la courbe - entre $C_{i-\infty}$ et $C_{i+\infty}$ - soit nulle. La droite $z = 0$ est la trace d'un plan appelé plan de Matano [2].

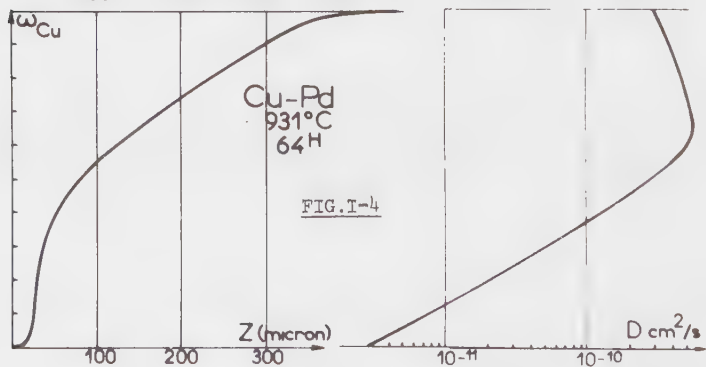
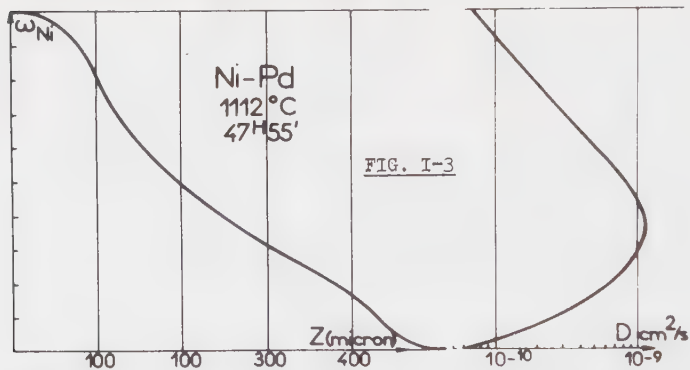
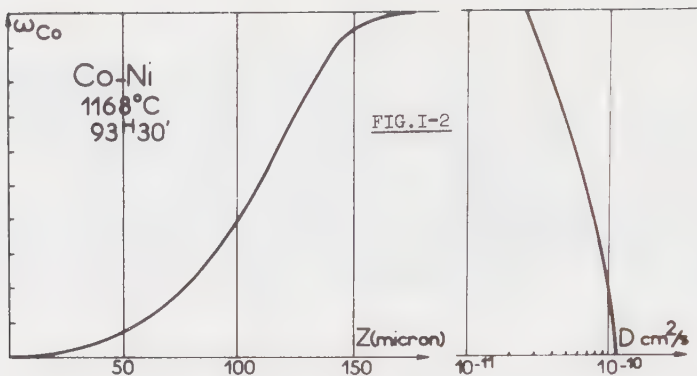
Lorsque la loi de Végard n'est pas vérifiée, c'est-à-dire lorsque les volumes atomiques partiels $\bar{V}_i$ varient avec la composition, ce traitement n'est plus valable car l'équation de Fick a pour expression :

$$\frac{\partial C_i}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial z} \left[D_{AB} \frac{\partial C_i}{\partial z} - C_i \int_{-\infty}^z \frac{D_{AB}}{C_i \bar{V}_j} \left(\frac{\partial \bar{V}_j}{\partial C_i} \right) \left(\frac{\partial C_i}{\partial z} \right)^2 dz' \right] \quad (I-4)$$

Plusieurs méthodes ont été proposées pour résoudre cette équation (Baluffi [3], Crank [4], Cohen [5]) : dans les systèmes où l'écart à la loi de Végard est très important, les valeurs de D_{AB} obtenues sont alors nettement différentes de celles données par l'équation (I-3).

La méthode de Boltzmann-Matano permet le calcul du coefficient d'interdiffusion en chaque point de la courbe concentration-pénétration, donc pour chaque composition : on peut ainsi considérer que la courbe des variations de D_{AB} avec la composition est une transformée de la courbe concentration-pénétration correspondante. Trois exemples, pris dans l'étude des systèmes Co-Ni, Ni-Pd et Cu-Pd, permettront de préciser cette correspondance (Figures I-2, 3, 4).

Dans un couple Co/Ni (Fig. I-2), la courbe concentration-pénétration en forme de S présente une assez grande symétrie par rapport à $X_A = 0.5$, ce qui traduit une faible variation de D_{AB} avec la composition. Dans le système Ni/Pd, le coefficient d'interdiffusion varie beaucoup (Fig. I-3) et les inflexions de la courbe concentration-pénétration reflètent nettement ces variations. Dans un couple Cu/Pd, la concentration varie lentement près du cuivre et très vite près du palladium (Fig. I-4) : on retrouve cette dissymétrie dans la variation du coefficient avec la composition puisque $D_{Pd(Cu)} \approx 10^2 D_{Cu(Pd)}$.



Courbes concentration-pénétration et variations correspondantes de D avec la composition

Pour des gradients de composition très élevés, la méthode de Boltzmann-Matano devient peu précise car la mesure de la pente dC_i/dz est difficile ; ainsi, dans le couple Cu/Pd (recuit 94 h à 931°C) dont l'analyse est présentée sur la figure I-4, on ne peut pas calculer D_{AB} pour les compositions inférieures à 30 at % Cu. Pour déterminer D_{AB} dans ce domaine, on réalise des

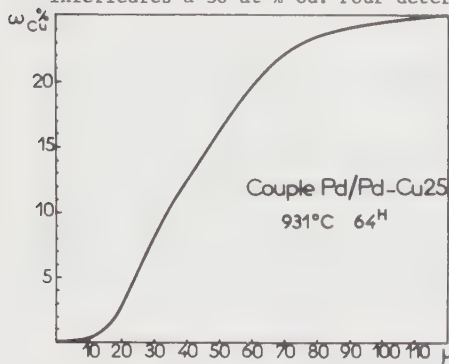


FIG. I-5

Courbe concentration-pénétration

Néanmoins, aussi bien dans un couple de métaux purs que dans un couple différentiel, l'incertitude sur la mesure des surfaces et des pentes aux extrémités de la zone de diffusion ne permet pas de déterminer D_{AB} avec précision dans le domaine des faibles concentrations. Pour déterminer les valeurs du coefficient d'interdiffusion aux très faibles concentrations analysées, il faut faire appel soit à d'autres techniques, soit à une autre méthode d'analyse de la courbe concentration-pénétration, la méthode de Hall.

I-1.2. Méthode de Hall : Détermination des coefficients d'interdiffusion à dilution infinie, à partir de couples massifs

Si, après analyse d'un couple massif de gradient initial $\Delta C_i = C_{i+\infty} - C_{i-\infty}$, on trace les variations de la concentration réduite $C_i/\Delta C_i$ avec la pénétration, en coordonnées gaussiennes, on constate que les extrémités de la courbe sont rectilignes* (cf. Fig. I-6, I-6 bis, I-7 et I-8). Dans ce système de coordonnées, une droite (de pente h et d'ordonnée à l'origine k) a pour équation

$$C_i/\Delta C_i = 1/2 \operatorname{erfc}(h \lambda + k) \quad (\text{I-5})$$

l'origine des abscisses étant constituée par le plan de Matano du couple. A partir de l'équation (I-3), Hall [6] a montré que, le long des portions rectilignes de la

* Lorsque la concentration molaire moyenne C varie peu, le rapport des concentrations $C_i/\Delta C_i$ (égal à $\rho_i/\Delta \rho_i$) est pratiquement égal au rapport des titres molaires $x_i/\Delta x_i$ ou massiques $w_i/\Delta w_i$.

courbe, le coefficient D_{AB} peut se calculer par l'expression :

$$D_{AB} = \frac{1}{4 h^2} (1 \pm k \sqrt{\pi} e^{u^2} \operatorname{erfc} u) \quad (I-6)$$

où $u = h \lambda + k$.

u est positif pour les valeurs de la concentration réduite inférieures à 0,50, négatif pour les valeurs supérieures. Le signe + correspond aux segments de droite tracés dans la région des fortes concentrations (> 50 %), le signe - à la région des faibles concentrations (< 50 %). Cette équation permet donc le calcul de D_{AB} aux extrémités des zones de diffusion. Si la droite tracée à travers les points expérimentaux correspondant aux faibles concentrations passe par l'origine ($k = 0$), le coefficient de diffusion est constant le long du segment de droite obtenu et vaut $D = 1/4 h^2$. Dans les cas où la droite ne passe pas par l'origine, lorsque $C/C_0 \rightarrow 0$, u ne tend que très lentement vers l'infini et les valeurs du terme $\sqrt{\pi} e^{u^2} \operatorname{erfc} u$ sont loin d'être négligeables (tableau I-1) même pour les concentrations limites de l'analyse par microsonde (0,02 % < C < 0,005 %).

Tableau I-1

C/C_0	u	$\sqrt{\pi} e^{u^2} \operatorname{erfc} u$	$1 + 3 \sqrt{\pi} e^{u^2} \operatorname{erfc} u$
0,078	1	0,759	3,277
0,0024	2	0,454	2,362
0,0002	2,5	0,374	2,122
0,0001	3	0,318	1,954

Néanmoins, même pour les valeurs de k assez fortes, $(1 \pm k \sqrt{\pi} e^{u^2} \operatorname{erfc} u)$ varie peu. Pour $k = 3$, ce terme varie de 10 % quand on passe de $u = 2$ à $u = 2,5$ et de 7 % quand on passe de $u = 2,5$ à $u = 3$. Les valeurs du coefficient de diffusion calculées pour les plus faibles concentrations analysées sont donc très proches de la valeur du coefficient à dilution infinie. De plus, si pour un couple de métaux purs la valeur de k est trop grande, la précision sur le calcul du coefficient de diffusion est faible et on utilisera de préférence un couple différentiel.

Ainsi, comparons les courbes obtenues dans l'analyse d'un couple Ni/Pd et d'un couple Pd/Ni 85 - Pd 15 (Figures I-6 et I-6 bis), ayant subi tous deux le même traitement thermique. Alors que pour le couple de métaux purs $k = 4,5$, pour le couple différentiel $k = 0,5$; dans le premier cas, cinq points seulement sont alignés, dans le second cas, en comptant également tous les dix microns, deux fois plus de points sont alignés.

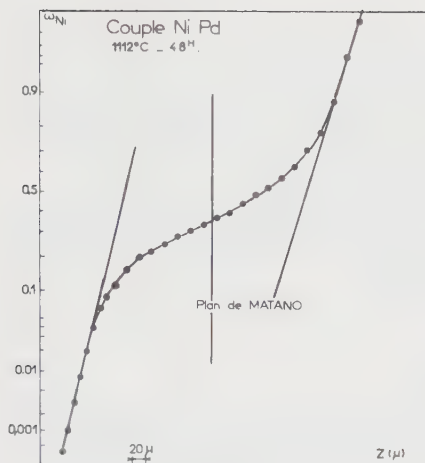


FIG. I-6

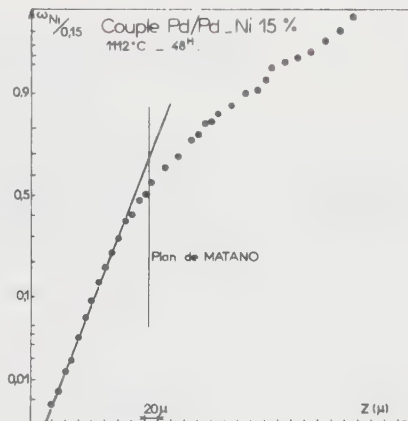


FIG. I-6 Bis

Courbes concentration-pénétration

Il faut cependant remarquer que pour des couples formés d'alliages de composition voisine ($\sim 10\%$), le coefficient de diffusion variant peu dans l'intervalle de composition, on a tendance, en coordonnées gausso-arithmétiques, à tracer une seule droite à travers tous les points expérimentaux (Figure I-7). Le coefficient ainsi déterminé n'est qu'une valeur moyenne. En choisissant un gradient initial plus important, on évite cet inconvénient, comme on peut le constater en comparant les figures I-7 et I-8 qui correspondent l'une à un couple Fe/Fe-Co 11,7 %, l'autre à un couple Fe/Fe-Co 24,4 % recuits dans les mêmes conditions.

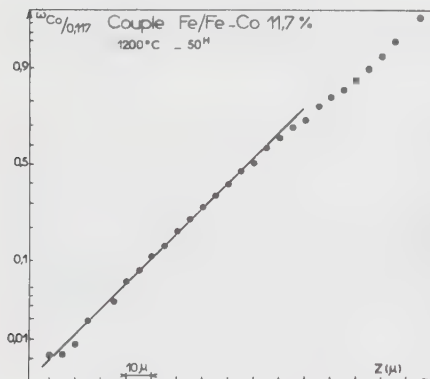


FIG. I-7

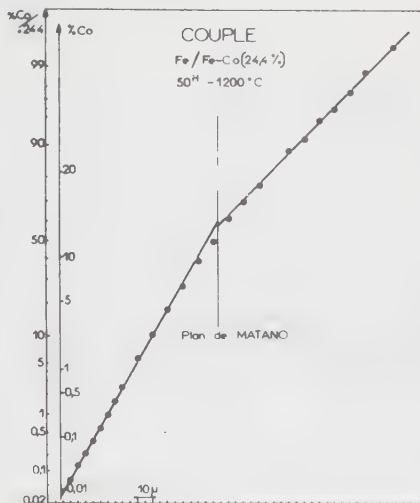


FIG. I-8

Courbes concentration-pénétration

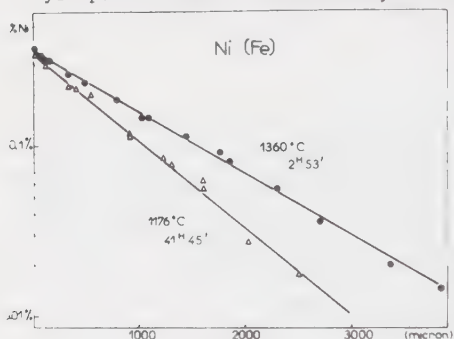
I-1.3. Méthode du film mince : Détermination des coefficients d'auto-diffusion D_{AA}^0 et d'hétérodiffusion $D_{A(B)}^0$

Cette méthode est employée pour la détermination des coefficients d'autodiffusion (D_{AA}^0) et d'hétérodiffusion ($D_{A(B)}^0$) : une couche mince de l'élément A est déposée sur la surface plane d'un échantillon de A ou de B. Après le traitement de diffusion, on détermine le profil de concentration de A suivant diverses techniques que nous décrirons dans la suite de ce chapitre. Les concentrations de l'élément diffusant étant faibles, on admet que le coefficient de diffusion est constant dans tout l'échantillon. La loi de Fick a pour solution :

$$C_A = \frac{M_0}{\sqrt{\pi D t}} \exp(-z^2/4 Dt) \quad (I-7)$$

où M_0 est la masse totale de l'élément déposé.

Lors de la détermination des coefficients d'hétérodiffusion par analyse ponctuelle à la microsonde, on utilise directement cette équation puisque



l'on dispose des valeurs de la concentration C_A en tout point de l'échantillon : la figure I-9 représente les variations du logarithme de la concentration en fonction de z^2 pour deux échantillons Ni(Fe) ; on constate que l'on obtient bien des droites : la mesure de leurs pentes permet de déterminer les valeurs du coefficient de diffusion.

Dans le cas du film mince radioactif, nous avons utilisé la méthode de Gruzin [7] : elle consiste à mesurer l'activité résiduelle A_n de l'échantillon après des abrasions successives jusqu'à la distance z_n . Si $C(z)$ représente la concentration en atomes radioactifs à la distance z et

μ le coefficient d'absorption du rayonnement dans le métal étudié, l'activité résiduelle s'écrit :

$$A_n = k \int_{z_n}^{\infty} C(z) \exp[-\mu(z - z_n)] dz \quad (I-8)$$

où k est une constante. Cette équation conduit à la relation

$$\mu A_n - \frac{\partial A_n}{\partial z_n} = k C(z_n) \quad (I-9)$$

Pour tous les rayonnements très énergétiques, ce qui est le cas du rayonnement γ du Co^{60} utilisé dans l'étude de l'autodiffusion du cobalt, l'absorption est très faible ($\mu_{Co^{60}} \approx 0,5 \text{ cm}^{-1}$) et donc $\mu A_n \ll \partial A_n / \partial z_n$. Pour un échantillon semi infini, l'équation (I-9) s'écrit alors :

$$\frac{\partial A_n}{\partial z_n} = k C(z_n) = k \frac{M_0}{\sqrt{\pi D t}} \exp(-z_n^2/4 Dt) \quad (I-10)$$

ou encore après intégration : $A_n = k M_0 \operatorname{erfc} Z_n$ (I-11)

D'où l'on déduit, puisque $A_0 = k M_0$

$$\frac{A_n}{2 A_0} = \frac{1}{2} \operatorname{erfc} (Z_n / 2 \sqrt{Dt}) \quad (\text{I-12})$$

Il est alors possible de déterminer la valeur du coefficient de diffusion en traçant les variations de $A_n/2 A_0$ en fonction de Z_n en coordonnées gaussiennes (cf. Eq. I-5) : la pente de la droite obtenue est égale à

$1/2 \sqrt{Dt}$. A titre d'exemple, la figure

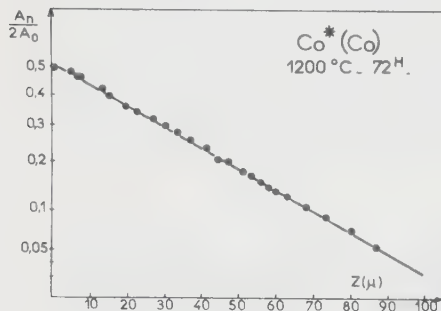


FIG. I-10

Pénétration du Co^{60}

$A_n/2 A_0 (Z_n)$ pour un échantillon $\text{Co}^*(\text{Co})$: on constate le bon alignement des points expérimentaux.

En résumé, la méthode du film mince permet la détermination des coefficients d'autodiffusion et d'hétérodiffusion. La méthode de Boltzmann-Matano permet la détermination du coefficient d'interdiffusion à partir de couples massifs. Une troisième méthode permet le calcul des coefficients d'hétérodiffusion dans les couples massifs de diffusion comportant au moins un métal pur : c'est la méthode de Hall. Comme nous le montrerons par la suite, l'application de ces méthodes est grandement facilitée par l'emploi d'un microanalyseur à sonde électronique.

I-2. TECHNIQUES EXPERIMENTALES

Les différentes étapes d'une expérience de diffusion, depuis la préparation d'un échantillon jusqu'à son analyse après le traitement thermique sont présentées dans ce paragraphe.

Nous avons utilisé des matériaux de très grande pureté : le cobalt, le nickel, le cuivre et l'or proviennent de chez Johnson-Matthey (99.999), le palladium est fourni par la Compagnie Française des Métaux Précieux (99.999). Le fer est préparé par fusion de zone verticale (6 passes) à partir d'un barreau de fer électrolytique purifié et mis en forme au four à bombardement électronique. Le cobalt et le nickel ont subi un traitement analogue pour obtenir de gros grains (souvent plusieurs millimètres de diamètre). Les alliages binaires utilisés sont préparés au four à induction et recuits plusieurs jours près du point de fusion, sous vide ou sous argon purifié ; leur homogénéité est testée par des analyses à la microsonde. La taille des grains des alliages ($\sim 0,4$ mm) est en général inférieure à celle des métaux purs.

Les couples de diffusion sont préparés à partir de pastilles cylindriques de 8 mm de diamètre et de 2 à 3 mm d'épaisseur. Ces pastilles sont polies

sur disques abrasifs puis sur feutres diamantés. L'état de surface obtenu permet une soudure facile dans une petite presse en acier inoxydable à 600°C pendant une heure : le couple est alors prêt à subir le traitement thermique de diffusion. La température de la soudure et sa durée sont telles qu'aucune diffusion appréciable ne se produit pendant l'opération.

Les mesures d'effet Kirkendall nécessitent une préparation particulière des échantillons puisqu'il s'agit d'évaluer le déplacement de repères placés à l'interface de soudure du couple par rapport à une surface de référence. Les repères utilisés sont des fils de silimanite de 2 à 10 μ de diamètre disposés parallèlement entre eux. Deux types d'échantillons ont été préparés (Figure I-11 a et I-11 b).

a) des couples massifs du type A/B/A où la pastille centrale, épaisse (1-2 mm), est constituée du métal diffusant le plus lentement ($D_B^0(A) < D_A^0(B)$). Les repères placés à chaque interface se déplacent vers l'extérieur et la porosité éventuelle qui apparaît dans les zones riches en A ne perturbe pas la mesure des distances séparant les deux séries de repères.

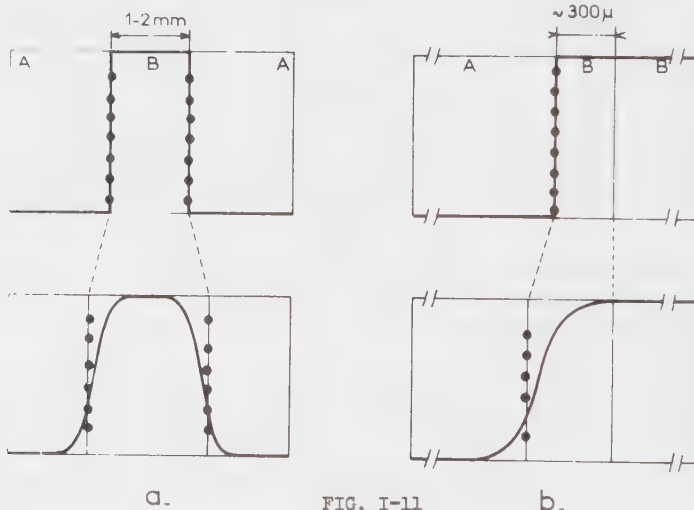


FIG. I-11

Préparation de couples de diffusion en vue de mesurer l'effet Kirkendall

b) L'autre technique due à Levasseur et Philibert [8] consiste à utiliser une surface de référence beaucoup plus proche du plan des repères : pour cela, on place entre deux pastilles de A et de B une feuille mince ($\sim 300 \mu$) du métal le plus lent (B). On réalise un traitement thermique tel que l'élément A ne diffuse pas au-delà de l'interface B/B pour que celle-ci soit fixe et serve de référence ; on la révèle simplement par une attaque chimique. Cette méthode conduit à une plus grande précision sur la mesure du déplacement ; cependant, l'emploi d'une feuille mince ne permet pas d'être dans les meilleures conditions de structure requises pour une expérience de diffusion correcte. En effet, la

feuille a été obtenue par laminage et même après un recuit prolongé, il n'est pas facile d'obtenir une taille de grain élevée, ce qui est particulièrement gênant aux basses températures.

- Pour la méthode du film mince, les dépôts non radioactifs sont effectués par évaporation sous vide. Le métal à vaporiser est placé sous forme de cavaliers sur un fil de tungstène chauffé par effet Joule. Les conditions requises pour un bon dépôt dépendent du diagramme d'état tungstène-métal à évaporer. Ainsi, le cobalt et le fer forment des phases solides avec le tungstène jusqu'à 30 % (Co ou Fe), pour des températures inférieures à 1650°C, alors que le nickel forme des phases en partie liquides à toutes concentrations au-dessus de 1500°C. Le nickel dissout un fil de tungstène plus rapidement que le fer et le cobalt, même à des concentrations faibles de l'évaporant. En conséquence, il faut chauffer le fil de tungstène modérément pour le fer et le cobalt alors que pour le nickel, il semble meilleur d'atteindre très rapidement une température élevée. Nous avons obtenu des dépôts très homogènes de Co, Ni et Fe, d'épaisseur reproductible (à partir de 300 Å). Après le dépôt, les pastilles sont soudées deux à deux sur les faces recouvertes pour réduire l'évaporation du film et faciliter l'analyse.

- Pour la réalisation de films minces radioactifs, le dépôt de Co^{60} est fait par voie électrolytique. On étend à 150 cm³ un cm³ de solution HCl d'activité 5 mCi (fournie par C.E.A.) dans une solution aqueuse (50 mg/l) de chlorure de cobalt. Cette solution est saturée en oxalate d'ammonium pour prévenir les effets parasites de l'électrolyse. Celle-ci a lieu avec une électrode de platine, la densité de courant étant maintenue à 0,5 A/cm². Au cours du dépôt, on veille à ce que le Ph de la solution soit compris entre 4 et 7, en ajoutant quelques gouttes d'acide oxalique. Les échantillons cylindriques ont une section de 0,5 cm² et une longueur de 15 mm environ. L'électrolyse est poursuivie pendant une minute.

Les traitements thermiques ont lieu sous vide jusqu'à 1250°C et sous argon purifié au-delà. Les fours sont réglés à $\pm 5^\circ\text{C}$ près. La même procédure a été adoptée pour tous les traitements thermiques : le four est porté à la température choisie, puis les échantillons, attachés à une gaine réfractaire, sont poussés dans la zone chaude du four à travers un sas. La gaine contient le thermocouple Pt/Pt-Rh 10 % qui permet l'enregistrement de la température. En fin de traitement, la tige est retirée rapidement. De cette façon, les périodes de transition (montée en température et retour à l'ambiance) sont de durée négligeable.

La dernière étape consiste à établir la répartition des éléments diffusés : deux techniques ont été employées, l'analyse par microsonde et l'analyse par spectrométrie γ .

I-3. TECHNIQUES D'ANALYSE

I-3.1. Microanalyse par sonde électronique (CAMECA)

La préparation d'une analyse est relativement simple puisque celle-ci est ponctuelle et qu'il suffit de présenter au faisceau électronique incident une surface plane qui lui soit normale. Pour cela, on tronçonne les échantillons (couple massif ou film mince) suivant un plan normal à l'interface de soudure, donc parallèle à la direction de la diffusion. Une des deux moitiés ainsi obtenues est alors dégrossie sur les papiers au carbure de silicium, puis polie sur les feutres diamantés. On peut alors repérer certaines régions (joints de grains), après une attaque chimique, par des empreintes de microdureté. Les opérations préliminaires sur les papiers abrasifs sont très importantes car on doit rechercher un temps de polissage minimum sur les feutres diamantés. Le matériau à polir est en effet hétérogène - surtout les couples de métaux purs - et les particules de diamant abrasent préférentiellement les zones tendres pour donner un relief en forme de sillon. Un tel état de surface est à éviter pour que l'émission des rayons X secondaires ne soit pas perturbée. Aussi doit-on veiller attentivement au polissage diamant et préférer une surface comportant quelques rayures à une surface très bien polie mais présentant un "sillon" prononcé. Au cours du polissage des échantillons "film mince", cet effet n'existe pas. On dispose ensuite l'échantillon diffusé de façon à ce que les rayons X reçus par les cristaux soient issus d'une zone de composition homogène, pour éliminer des effets d'absorption et de fluorescence supplémentaires. Les conditions d'analyse sont reportées dans le tableau suivant (I-2).

Tableau I-2

Eléments analysés	Fe	Co	Ni	Cu	Au	Pd
Tension kV	25	25	25	30	30	15
Raie	K _α	K _α	K _α	K _α	L _α	L _α
Rapport Pic/Bruit de fond	550	470	400	350	200	100

Chaque couple massif est analysé simultanément en ses deux constituants, pour vérifier si, après correction, les titres des deux éléments sont bien complémentaires. On ne retient cependant que les comptages effectués avec la plus grande sensibilité pour tracer la courbe concentration-pénétration.

Les possibilités dues au mode ponctuel de l'analyse par microsonde sont d'un grand intérêt dans l'étude de l'hétérodiffusion. En effet, lorsque l'on effectue une analyse chimique ou spectrométrique, on dose la quantité totale du soluté présent dans une section de l'échantillon ; or les atomes de soluté ont été transportés par tous les mécanismes de diffusion efficaces à la température du traitement thermique : diffusion superficielle, puis diffusion dans les joints de grains, le long des lignes de dislocations... Si l'on peut éliminer par des techniques d'analyse appropriées la contribution de la diffusion superficielle, il n'est pas toujours possible de travailler avec des matériaux monocristallins (fer γ par exemple)

et donc d'éviter la diffusion dans les joints de grains. Bien que l'on obtienne, même dans ce cas, une droite lorsque l'on reporte les valeurs de $\log C$ en fonction de z^2 , le coefficient de diffusion mesuré est différent du coefficient de diffusion en volume. L'emploi d'une méthode ponctuelle d'analyse permet de sélectionner la zone où seront réalisés les comptages : on effectue sur l'échantillon des balayages parallèles et perpendiculaires à l'interface de soudure pour s'assurer de la progression régulière du front de diffusion : la présence éventuelle de défauts de soudure ou de joints de grains est alors facilement mise en évidence ; ces zones sont évitées au cours de l'analyse proprement dite. Une cinquantaine de points est nécessaire pour pouvoir tracer correctement la courbe concentration-pénétration dans un couple massif. Dans le cas des films minces, le nombre de points est réduit suivant l'importance de la diffusion. Si I et I_0 sont les intensités X enregistrées sur l'échantillon et le témoin, B.F. et B.F.₀ les bruits de fond correspondants, l'intensité relative émergente $k_i = \frac{I - B.F.}{I_0 - B.F_0}$ est une première information sur la valeur du titre massique ω_i au point analysé ; k_i est une fonction complexe de ω_i par suite des effets de fluorescence, d'absorption et de numéro atomique liés au rayonnement X . Nous avons utilisé pour calculer ω_i à partir de k_i , les équations établies par Philibert [9]. Ces corrections ont été vérifiées par l'analyse d'alliages témoins préparés au four à induction ; d'autre part, la somme des titres des deux éléments analysés dans un échantillon binaire diffusé est toujours comprise, après corrections, entre 0,99 et 1,01.

Par suite des variations de la masse volumique d'un système binaire métallique, la concentration (massique) n'est en général pas proportionnelle au titre (massique). Or l'équation de Fick n'est valable que si l'on utilise des unités de concentration (massique ou molaire). Il faut alors transformer les titres massiques ω_i (obtenus à partir des mesures d'intensité relative k_i) en concentrations par $\rho_i = \rho \omega_i$. La masse volumique ρ se calcule facilement dans l'approximation de la loi de Végard, à partir des valeurs du paramètre réticulaire des métaux purs.

Pour le tracé de la courbe concentration-pénétration dans un couple de métaux purs et le calcul de D_{AB} par la méthode de Matano, on n'a pratiquement besoin que des points correspondants aux titres supérieurs à 1 %. Des comptages de 50 ou 100 s en deux points contigus conduisent à une précision absolue sur l'intensité relative émergente k_i inférieure à 0,5 %. Par contre, la méthode du film mince et la méthode de Hall imposent des comptages plus longs pour obtenir une incertitude bien plus faible sur la mesure des concentrations inférieures à 1 % ; autour de cette valeur de 1 %, les durées de comptage sont de 200 à 300 s, et pour les très faibles dilutions, de 400 à 500 s. On effectue alors un balayage lent de 20 μ environ parallèlement à l'interface pour réduire les effets de la contamination et les effets dus à d'éventuelles fluctuations de l'état de surface. Dans ces conditions, bien que l'erreur relative sur k_i augmente avec la dilution (elle vaut 0,5 % pour une concentration de 95 %, 2 % pour 1 %, 10 % pour 0,1 %), l'erreur absolue devient suffisamment faible pour que la position des points expérimentaux dans les différents graphiques soit fixée avec une grande précision. Nous en donnerons pour preuve quelques exemples d'analyse des faibles concentrations obtenues dans des couples massifs et dans des échantillons "film mince".

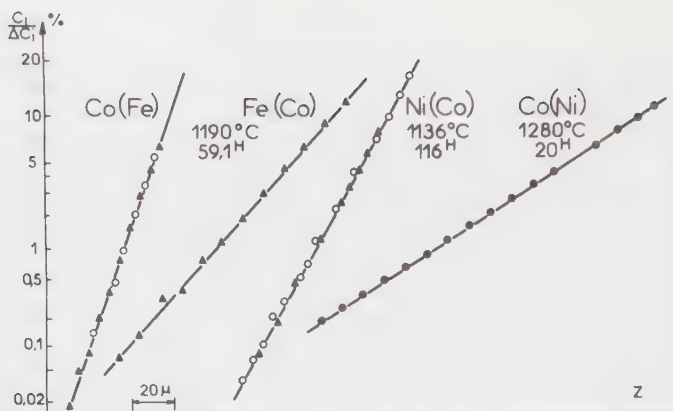


FIG. I-12

Extrémités de courbes concentration-pénétration dans des couples massifs

La figure I-12 représente les extrémités de quelques courbes concentration-pénétration tracées en coordonnées gausso-arithmétiques. On constate en plus d'un parfait alignement des points expérimentaux jusqu'aux faibles concentrations analysées, une excellente reproductibilité des mesures effectuées en des régions différentes d'un même échantillon.

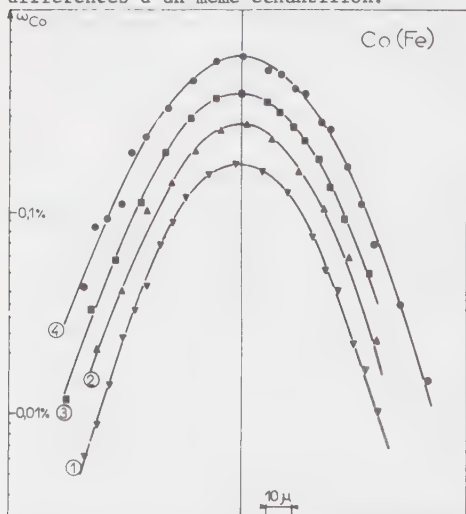


FIG. I-13 : Profils de concentration dans des échantillons "film mince"

D'autre part, pour les analyses des couples "film mince", la disposition en sandwich facilite le repérage précis de l'origine, nécessaire pour le calcul de $D_A^0(B)$, puisque l'on porte en abscisse le carré de la distance de pénétration de A. On obtient de plus deux séries de points dans le tracé des variations de $\log C$ en fonction de z^2 , ce qui augmente la précision du calcul de $D_A^0(B)$ (Fig. I-9).

La figure I-13 représente les profils de concentration obtenus par l'analyse de plusieurs échantillons "film mince" : on constate une grande symétrie de la répartition du soluté par rapport à l'interface de soudure. On note plus nettement encore que dans la figure I-12, les performances de l'analyse par microsonde qui permet de doser avec précision des teneurs voisines de 0,005 %.

I-3.2. Spectrométrie γ

Le cobalt⁶⁰ émet un rayonnement γ dont le spectre présente deux pics à 1,17 et à 1,33 Mev.

Pour l'analyse des échantillons radioactifs, nous avons sélectionné une bande d'énergie (de 1 volt) centrée sur le pic de plus haute énergie.

L'analyseur comporte un scintillateur (NaI "Tl") du type puits (C.R.C.) et un tube photomultiplicateur alimenté par une très haute tension stabilisée (ALS 349). Un adaptateur d'impédance transmet les signaux issus du P.M. à un étage amplificateur (de gain variable entre 1 et 10000). A la sortie, un tiroir discriminateur (seuil et bande réglables) alimente l'ensemble de comptage, commandé par un tiroir horloge prétemps-précours.

Les mesures préliminaires consistent à tracer le spectre de rayonnement du Co⁶⁰ et à bien préciser le pic photoélectrique de 1,33 Mev. On utilise une source étalon qui joue, au cours de l'analyse, le rôle de témoin. On prépare l'échantillon diffusé en enlevant latéralement et sur la face opposée au dépôt un millimètre environ de métal qui a été en partie contaminé par suite de la diffusion superficielle. Comme nous l'avons dit plus haut, la pénétration du Co⁶⁰ est ensuite évaluée par la méthode de Gruzin ou méthode de l'activité résiduelle. La détermination des distances se fait à partir des différences de poids des échantillons avant et après sectionnement. Pour réaliser une abrasion bien parallèle au front de diffusion, l'échantillon est positionné sur un tour de précision grâce à une rotule type C.E.A. Le parallélisme est contrôlé par autoradiographie.

CHAPITRE II

MODIFICATIONS STRUCTURALES DANS UN COUPLE DE DIFFUSION LEUR NATURE ET LEUR INFLUENCE SUR LE PROCESSUS D'INTERDIFFUSION

-o0o-

II-1. INTRODUCTION

Dans les alliages binaires solides, le coefficient d'interdiffusion varie avec la composition, la température et la pression (l'application d'une pression isotrope élevée provoque une diminution de la valeur du coefficient d'interdiffusion). Le coefficient d'interdiffusion dépend également de l'état structural des matériaux constituant le couple de diffusion : en effet, dans les alliages de substitution, un atome peut se déplacer

- par diffusion par un mécanisme lacunaire de site réticulaire en site réticulaire voisin,

- par diffusion le long des dislocations et des sous-joints : le long d'une dislocation coin se trouve une région où le cristal est en dilatation, qui peut servir de "tube" le long duquel les atomes peuvent diffuser plus facilement. Il en est de même des sous-joints, constitués par des familles de dislocations, si bien que dislocations et sous-joints peuvent constituer des "courts-circuits" de diffusion,

- par diffusion dans les joints de grains : les atomes diffusent avec plus de facilité dans ces régions de grand désordre.

Une analyse simple de l'influence des courts-circuits sur la valeur $D_{\text{observé}}$ du coefficient de diffusion conduit à une expression du type

$$D_{\text{observé}} = D_v + D_d \cdot f$$

où D_v est le coefficient de diffusion en volume, dû uniquement au mécanisme lacunaire, D_d est le coefficient de diffusion dans les courts-circuits et f la surface relative de ces derniers. D_d est du même ordre de grandeur pour une ligne de dislocation et pour un joint de grains. La valeur du rapport D_d/D_v dépend fortement des métaux considérés. La contribution des courts-circuits est d'autant plus importante que la température est plus basse et que la densité de "défauts structuraux" est plus grande.

Ainsi, si on réalise des couples de diffusion avec des métaux ayant subi une forte déformation à froid, donc possédant une densité élevée de dislocations, on constate que le coefficient de diffusion déterminé après un traitement thermique est plus élevé que celui obtenu dans des couples de métaux non déformés initialement. Néanmoins, si les recuits de diffusion sont de longue durée ou à haute température, les défauts introduits s'annihilent et leur contribution devient négligeable.

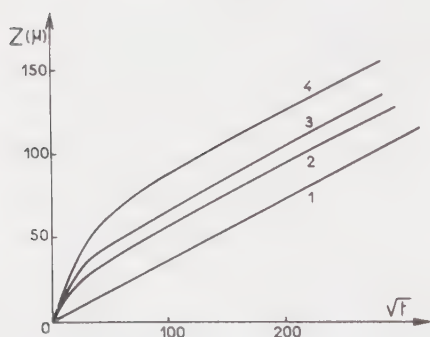


FIG. II-1 : Variation de la longueur de la zone de diffusion avec la durée du recuit dans des couples Cu-Ni préalablement chauffés

cette accélération est attribuée à la création, par la déformation, de lacunes en excès, mais Sherby et Burke [15] ont montré que cet effet est plus vraisemblablement dû à des courts-circuits de diffusion (dislocations et sous-joints) créés par la déformation plastique, car la proportion de lacunes en excès est trop faible pour expliquer une accélération suffisante.

Pour mesurer un coefficient d'interdiffusion représentatif de la diffusion en volume, on opérera donc sur des métaux non déformés (faible densité de dislocations), à gros grains (pour éliminer la diffusion le long des joints de grains), de grande pureté et à température suffisamment élevée $T > 0.75 T_f$ (T_f de fusion) pour que les défauts résiduels s'annihilent rapidement. Cependant, il a été maintes fois constaté que le processus d'interdiffusion lui-même provoque des modifications structurales dans les zones de diffusion. On peut alors se demander dans quelle mesure ces changements de structure n'influencent pas, en retour, sur le phénomène de diffusion. Le but de ce chapitre est de chercher une réponse à cette question. Dans une première partie, nous analysons les observations structurales déjà réalisées ainsi que les anomalies de diffusion enregistrées dans plusieurs systèmes. Ayant délimité le problème, nous étudions dans les deuxième et troisième parties quelques solutions binaires, en particulier Fe-Ni ; des informations complémentaires sont apportées par l'étude de

Sur la figure II-1, on a reproduit les résultats de Pines [10], mettant en évidence l'influence de défauts structuraux, introduits par déformation à froid, sur la longueur de la zone de diffusion dans des couples Cu-Ni recuits à 1000°C. Le couple n° 1 a été préparé avec du cuivre et du nickel non déformés. La longueur de la zone de diffusion croît paraboliquement avec le temps. Le couple n° 2 a été réalisé avec du cuivre déformé et du nickel non déformé, et le couple n° 3 avec du nickel déformé et du cuivre non déformé. Les deux parties du couple n° 4 ont été déformées à froid. On constate que l'influence de ces déformations sont importantes mais limitées aux premiers moments de l'interdiffusion. De même, un certain nombre d'auteurs [11 - 14] ont constaté une accélération de la diffusion dans des couples soumis à des déformations pendant leur traitement thermique. En général,

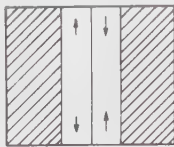
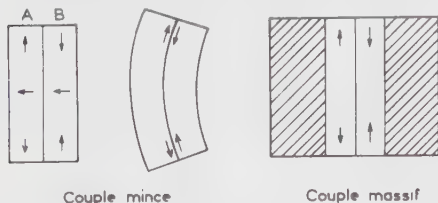
l'effet Kirkendall dans ce système (quatrième partie).

La structure d'un couple de diffusion, après le traitement thermique, présente des caractéristiques typiques d'un métal déformé à haute température. Rhines et Mehl [16] ont observé dans les couples de diffusion Cu-laiton α , une migration de joints de grains, l'apparition de nouveaux grains, la formation de macles. Des réseaux de sous structure ont été observés aux rayons X sur des couples Cu-Ni, Ag-Au, Cu-laiton par Barnes [17], Baluffi [18]. De même Doo et Baluffi [19], dans une étude sur les modifications structurales des couples de diffusion Cu-laiton α , ont observé une augmentation de la densité de dislocations, l'arrangement de dislocations en sous-joints, une recristallisation et l'apparition de nouveaux grains, la formation de macles (la densité de dislocations et la finesse de la sous structure étant plus élevées aux températures de diffusion les plus basses). Ces modifications structurales montrent que toute la zone de diffusion est dans un état de contraintes. Dans un couple de diffusion initialement plan, constitué de feuilles minces, l'existence de contraintes est également révélée par l'apparition d'une courbure du couple, après un traitement thermique. Ces contraintes résultent :

- des variations de volume des deux parties du couple, dues au fait que les deux éléments A et B ont des vitesses de diffusion inégales et que les lacunes ne sont pas conservatives (source de lacunes),

- de la variation du paramètre réticulaire de la solution le long du gradient de composition.

a) Lorsque les vitesses de diffusion des deux constituants sont inégales - ce que l'on met en évidence par des mesures de déplacement de repères placés initialement dans le plan de soudure du couple (Effet Kirkendall) - le flux par rapport aux plans du réseau d'un élément est plus important que le flux (en sens inverse) de l'autre élément ; il y a donc un apport net de matière d'un côté de l'échantillon et une disparition de l'autre, d'où le mouvement des repères. La diffusion se produisant par un mécanisme lacunaire, il faut que des lacunes soient annihilées d'un côté du couple et créées de l'autre pour rétablir l'équilibre thermique. On considère généralement que les puits et les sources de lacunes sont constitués par les dislocations. Celles-ci montent pour éliminer ou créer des lacunes. Ces montées s'accompagnent de la création de nouvelles dislocations. (On peut imaginer des processus de multiplication par montée tel que celui des sources de Bardeen-Herring [20]).



Ainsi pour un couple constitué de feuilles minces de métaux A et B (Figure II-2), si B diffuse plus vite que A, la feuille constituée par le métal A augmente de volume, alors que l'autre feuille (B) diminue de volume. Les contraintes qui en résultent provoquent l'apparition d'une courbure du couple ; cette courbure traduit une déformation plastique rendue possible par la création et le réarrangement de nouvelles dislocations, ce que confirme l'analyse aux rayons X (Barnes [17]).

FIG. II-2 : Schéma des contraintes et des déformations

Dans un couple massif, ce mécanisme de création de dislocations agit d'une manière identique, mais comme les parties du couple non affectées par la diffusion s'opposent à la relaxation des contraintes par courbure, il se produit des glissements entraînant une augmentation supplémentaire de la densité des dislocations. Les températures auxquelles ont lieu les traitements de diffusion sont relativement élevées et permettent un réarrangement de ces dislocations en sous-joints et même une recristallisation. L'annihilation des lacunes ne se produit pas uniquement par montée des dislocations : on observe, dans certaines conditions, une précipitation sous forme de pores. Nous reviendrons plus loin sur ce point.

b) Des contraintes s'établissent également dans la zone de diffusion par suite de la variation du paramètre réticulaire. De fortes variations de gradient associées à un facteur de taille élevé peuvent créer des dislocations dont la densité est donnée par (Friedel [21]) :

$$\rho = \frac{1}{a^2} \frac{da}{dc} \delta \left(\frac{dc}{dz} \right)$$

où a est le paramètre réticulaire moyen, da/dc représente la variation de ce paramètre avec la concentration, $\delta(dc/dz)$ représente la variation du gradient le long de z . Plusieurs auteurs ont mis en évidence la création de dislocations due à un fort gradient de concentration (Prussin [22], Queissner [23], Levine [24]). Il a été également montré que le déplacement de ces dislocations facilitaient nettement la diffusion des impuretés (Lawrence [25], Parker [26]).

La contribution relative de ces deux sources de contraintes à la production de dislocations (effet Kirkendall et facteur de taille associé à un fort gradient), ne peut être évaluée. Comme les dislocations et les sous-joints constituent des "courts-circuits" de diffusion, on peut se demander si la diffusion n'est pas accélérée par ces défauts créés par le processus de diffusion. Darken, en 1951, avait déjà posé ce problème sous la forme suivante : "Si le phénomène de diffusion crée lui-même des défauts, on peut alors s'attendre à ce que la loi de Fick ne soit plus vérifiée, c'est-à-dire que le coefficient d'interdiffusion, à une température donnée, ne soit pas fonction unique de la composition".

En fait, plusieurs auteurs ont obtenu des valeurs anormalement élevées du coefficient d'interdiffusion, à partir de couples massifs de métaux purs. Reynolds, Averbach et Cohen [27] ont constaté, dans le système or-nickel, que le coefficient d'interdiffusion déterminé à partir de couples de métaux purs est d'autant plus grand que la durée du recuit de diffusion est faible et qu'il est plus élevé que celui déterminé à partir de couples constitués d'alliages de compositions voisines (couples différentiels). Goldstein, Hanneman et Ogilvie [28] ont observé ce même effet dans le système fer-nickel : la différence, inexistante au-dessus de 1200°C, entre les valeurs de D_{AB} obtenues à partir de couples de métaux purs et de couples différentiels, augmente nettement quand la température du recuit diminue. Hartley [29] a noté un effet analogue dans les systèmes Mo-Ti, Nb-Ti et Mo-Nb.

Dans le cas du système or-nickel, la différence entre les valeurs de D_{AB} obtenues à partir de couples de métaux purs et de couples différentiels, ne peut être attribuée à des courts-circuits provoqués par les contraintes résultant d'un

effet Kirkendall prononcé, celui-ci étant pratiquement nul dans ce système. Par contre, on observe un gradient de concentration très important dans la partie du couple riche en nickel et le facteur de taille est très élevé, de l'ordre de 14 %. Comme nous l'avons vu plus haut, un facteur de taille élevé associé à un gradient de composition très grand dans la zone de diffusion peut être la cause d'une production de dislocations agissant comme courts-circuits.

Dans le cas du système fer-nickel, le facteur de taille est très faible, de l'ordre de 3 % ; par contre, on observe un effet Kirkendall très net. Cet effet Kirkendall peut être également à l'origine de contraintes entraînant une création de dislocations agissant comme courts-circuits.

On est donc amené à penser que ces deux systèmes constituent des cas typiques pour l'étude de l'influence des modifications structurales (création de courts-circuits de diffusion) qui se produisent dans un couple de diffusion, sur le processus d'interdiffusion. Un facteur supplémentaire, la température, doit être pris en considération : l'efficacité d'un court-circuit de diffusion (dislocation, sous-joints et joint de grains) dépend évidemment de la température. L'énergie d'activation de la diffusion le long d'un court-circuit, Q_c , étant généralement égale à $Q_v/2$ (où Q_v est l'énergie d'activation de la diffusion en volume), au-dessus d'une certaine température, l'efficacité des courts-circuits est nulle.

Une autre modification structurale très importante se manifeste également dans les couples de diffusion siége d'un effet Kirkendall prononcé : l'apparition de pores dans la partie du couple où se produit une perte d'atomes, donc une sursaturation de lacunes. Il a été démontré [30] que la nucléation des pores n'est pas homogène, mais que les germes de nucléation sont les impuretés et les inclusions diverses présentes dans le métal ou introduites au cours de la soudure. La porosité est donc liée à l'effet Kirkendall et à la présence de particules jouant le rôle de germes. Dans une étude publiée en Juin 1968, Monty, Zemskoff et Adda [31] ont également étudié l'influence des modifications structurales dues à l'interdiffusion sur le coefficient d'interdiffusion dans le système or-argent. D'après ces auteurs, la porosité très importante qui apparaît dans ces couples semble constituer la perturbation principale de la diffusion due à un "effet de court-circuit" par diffusion superficielle ou évaporation-condensation dans les pores.

Pour préciser le rôle des modifications structurales qui se produisent dans un couple de diffusion sur le processus d'interdiffusion, on a étudié 5 systèmes binaires présentant soit un facteur de taille important associé à un gradient élevé (Au-Cu, Ni-Pd, Cu-Pd), soit un effet Kirkendall prononcé (Fe-Ni, Fe-Co) (tableau ci-dessous).

Système	Au-Cu	Ni-Pd	Cu-Pd	Fe-Ni	Fe-Co
Facteur de taille $r_A - r_B/r_A$	10 %	9,5 %	7,9 %	3 %	1,9 %

(Les trois premiers systèmes peuvent également présenter un effet Kirkendall, mais celui-ci n'a pas été étudié, les conclusions de ce travail ne justifiant pas une

telle étude. On a réalisé, pour chaque système, des couples de métaux purs et des couples différentiels. La comparaison des valeurs des coefficients d'interdiffusion correspondant à une même composition et obtenues à partir des deux types de couples doit permettre de tester l'influence des déformations structurales induites par l'interdiffusion sur le processus de diffusion. En effet, dans les couples différentiels, les effets de gradient et l'effet Kirkendall sont d'autant plus faibles que les compositions des deux alliages constituant les deux parties du couple sont plus voisines. Pour les systèmes Fe-Ni et Fe-Co, on a de plus mesuré le déplacement des repères Kirkendall ; pour étudier l'influence éventuelle de la porosité, des expériences d'effet Kirkendall ont été réalisées sous pression, les pores pouvant être éliminés par l'action d'une pression.

II-2. SYSTEMES OR-CUIVRE, CUIVRE-PALLADIUM, NICKEL-PALLADIUM

Ces trois systèmes présentent des facteurs de taille élevés et le coefficient d'interdiffusion* varie beaucoup dans tout le domaine de composition. Dans les couples de métaux purs, les courbes concentration-pénétration présentent des gradients très élevés. Un exemple de courbe obtenue après un recuit de 64 heures à 931°C pour un couple Cu-Pd est donné sur la figure I-4.

II-2.1. Système or-cuivre

Dans ce système, les courbes concentration-pénétration des couples de métaux purs présentent un très fort gradient de concentration dans la zone riche en cuivre. D'autre part, la diffusion de l'or dans les joints de grains du cuivre a été étudiée par Austin [32] entre 625 et 760°C ; à 760°C, la valeur du rapport D_j/D_v ($D_j/D_v = 5 \times 10^5$) montre qu'à cette température l'efficacité d'un court-circuit est relativement grande.

Trois couples de métaux purs ont été recuits à 857°C, 770°C et 743°C, et deux couples différentiels à 733°C. Les variations du coefficient d'interdiffusion avec la composition sont présentées sur la figure II-3, et l'on constate que l'allure des courbes est la même, qu'elles aient été déterminées à partir des couples de métaux purs ou à partir des couples d'alliages. D'ailleurs, les variations de D_{AB} avec la température - pour une composition donnée - sont bien linéaires (Figure II-4) et montrent qu'aucune différence n'existe entre les valeurs de D_{AB} obtenues à partir des couples de métaux purs et celles obtenues à partir des couples différentiels. On conclut qu'aucun effet n'est observé dans le système or-cuivre jusqu'à 733°C.

* Les valeurs des coefficients d'interdiffusion déterminés sont rassemblées en fin de chapitre.

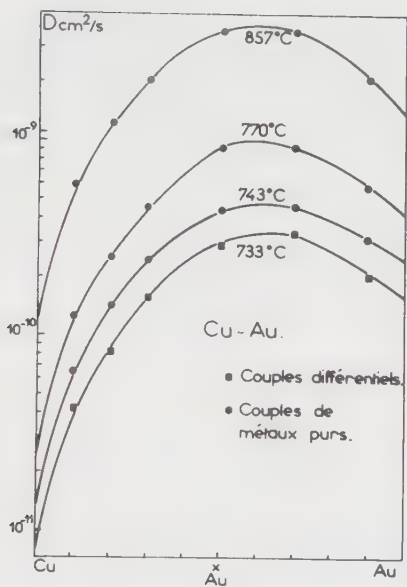


FIG. II-3

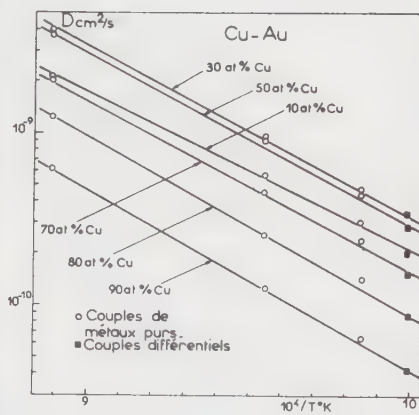


FIG. II-4

Variations du coefficient d'interdiffusion dans le système Cu-Au

II-2.2. Système cuivre-palladium

Dans ce système, ont été réalisés, à 1061°C et 931°C, des recuits simultanés de couples de métaux purs et de couples différentiels. A 1061°C, les trois couples différentiels, Pd/Pd 75 - Cu 25, Pd 75-Cu 25/Pd 50-Cu 50, Pd 50-Cu 50/Cu, conduisent aux mêmes valeurs de D_{AB} que le couple de métaux purs (figure II-5, tableau II-1). Il en est de même à 931°C : les valeurs de D_{AB} provenant d'un couple Cu/Pd sont identiques à celles obtenues à partir des couples différentiels Pd 50-Cu 50/Pd 75-Cu 25 et Pd/Pd 75-Cu 25.

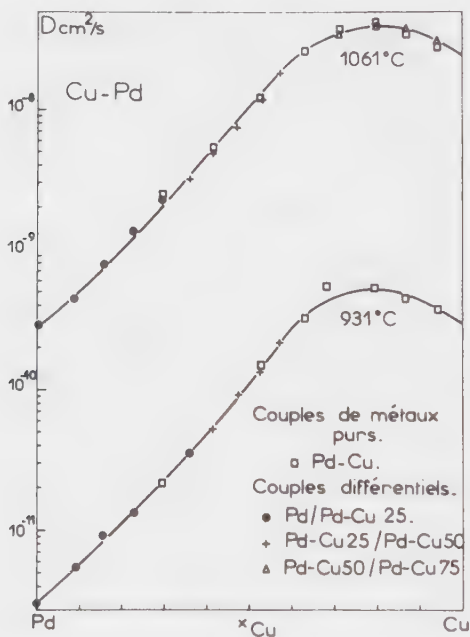


FIG. II-5 : Variation du coefficient d'interdiffusion dans le système Pd-Cu

II-2.3. Système nickel-palladium

Le système nickel-palladium possède un facteur de taille important (9,5 %). Il présente de plus un fort écart à la loi de Végard.

Le calcul de D_{AB} (cf. Eq. I-3) se fait en général en supposant les volumes partiels molaires constants ou même égaux. Nous avons tenu compte des variations des volumes partiels molaires donc de l'écart à la loi de Végard en appliquant la méthode de Cohen [5]. Malgré un facteur de taille élevé, on n'observe, à 1112°C, aucune différence entre les valeurs du coefficient d'interdiffusion obtenues à partir de couples différentiels et à partir de couples d'alliages dans le système Ni-Pd, comme on le constate sur la figure II-6 et dans le tableau II-2.

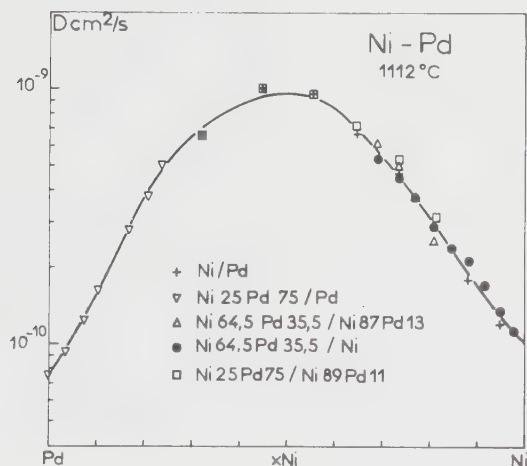


FIG. II-6 : Variation du coefficient d'interdiffusion dans le système Ni-Pd

De l'étude de ces trois systèmes, une conclusion se dégage : les modifications structurales, création de dislocations, réarrangement en sous-joints, constituant des courts circuits de diffusion et provoquées par un facteur de taille élevé associé à un fort gradient, ne semblent pas suffisantes pour entraîner une accélération notable du processus d'interdiffusion.

Pourtant, une des expériences antérieures ayant révélé une telle accélération concerne le système or-nickel (Reynolds [27]) pour lequel le facteur de taille est de 14 %. Dans ce système, comme dans les systèmes Nb-Ti, Mo-Ti, la variation très dissymétrique du coefficient d'interdiffusion entraîne effectivement

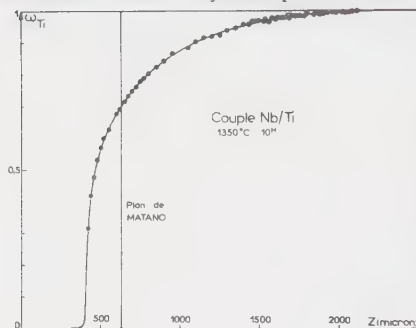


FIG. II-7

Courbe concentration-pénétration

même celle de Hall ne permettent une détermination précise de D_{AB} dans tout le domaine de composition où le gradient est élevé. Comme les effets de gradient ont été justement observés par Reynolds dans ce domaine, il est difficile de ne pas remettre en question ses conclusions.

D'ailleurs, pour les systèmes Mo-Nb, Nb-Ti et Mo-Ti, une étude en cours dans le laboratoire (Roux [33]) montre qu'aucun effet lié à un gradient élevé n'existe dans ces systèmes, même à des températures relativement basses ($0,6 T_F$).

II-3. SYSTEMES FER-NICKEL ET FER-COBALT

Les systèmes Fe/Ni et Fe/Co présentent un facteur de taille faible ; par contre, l'effet Kirkendall est relativement important. En outre, pour le système Fe-Ni, la diffusion préférentielle du nickel, le long des joints de grains du fer, est très élevée jusqu'à une température de l'ordre de 1150°C . Comme on l'a précédemment mentionné, un écart très net entre les valeurs de D_{AB} obtenues à partir de couples de métaux purs et de couples différentiels a été noté par Goldstein, Hanneman et Ogilvie [28] dans le système Fe-Ni, en-dessous de 1200°C .

Dans ces systèmes, un facteur supplémentaire peut contribuer à l'existence éventuelle d'écarts entre les valeurs de D_{AB} obtenues à partir de couples de métaux purs et de couples différentiels : la transformation de phase $\alpha \rightarrow \gamma$

du fer qui se produit au cours de la montée en température des couples Fe-Ni et Fe-Co. On sait que les contraintes qui résultent du changement de volume au cours du passage $\alpha \rightarrow \gamma$ sont suffisantes pour entraîner une déformation plastique du fer ; les modifications structurales engendrées (polygonisation, augmentation de la densité de dislocations ...) dépendent de la pureté du fer utilisé et de son état structural avant la transformation : les sous-grains sont bien plus petits dans du fer électrolytique que dans du fer de zone fondue [34]. Il semble cependant que les défauts introduits par la transformation allotropique ne soient efficaces en tant que courts-circuits de diffusion que si le traitement de diffusion est réalisé à une température très proche de la température de transformation (Aucouturier [35]), en particulier au cours de cycles $\alpha - \gamma - \alpha$ répétés (Clinard [36]).

En effet, à partir de couples Fe/Ni et Fe/Co réalisés avec des métaux de très grande pureté, nous n'avons observé aucune différence entre les valeurs de D_{AB} obtenues à partir de couples ayant subi des recuits longs et courts ni entre celles obtenues à partir de couples de métaux purs et de couples différentiels. Les figures II-8 et II-9 représentent les variations du coefficient d'interdiffusion à 1136°C et à 1200°C dans les systèmes fer-nickel et fer-cobalt. Les listes des

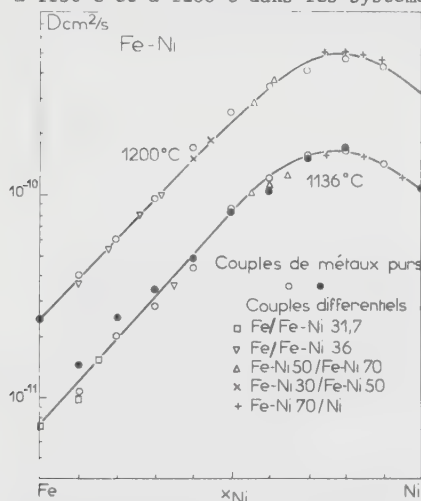


FIG.II-8 : Variation du coefficient d'interdiffusion dans le système Fe-Ni

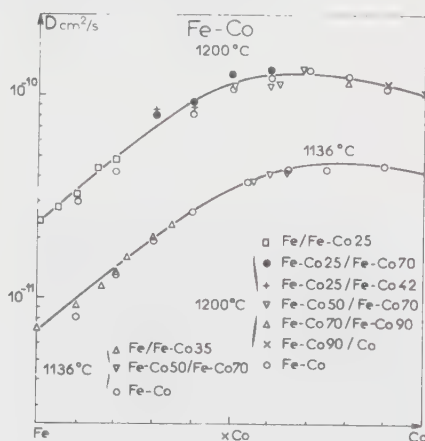


FIG.II-9 : Variation du coefficient d'interdiffusion dans le système Fe-Co

couples utilisés et des valeurs de D_{AB} sont données dans les tableaux II-3 et II-4. On constate que ni la durée du recuit, ni le gradient initial n'influent sur les valeurs du coefficient d'interdiffusion, à 1136°C comme à 1200°C. Ainsi dans les systèmes Fe/Ni et Fe/Co, les modifications structurales provoquées par l'effet Kirkendall et éventuellement la transformation de phase du fer ne provoquent pas une accélération notable du processus d'interdiffusion.

Ces résultats sont en contradiction avec ceux de Goldstein et Coll. [28] qui ont observé, pour le système Fe-Ni, des différences sensibles entre les valeurs de DAB déterminées à partir de couples de métaux purs et de couples différentiels. Or, entre les expériences de Goldstein et les nôtres, la seule différence apparente réside dans la différence de qualité du fer utilisé. Goldstein a utilisé du fer électrolytique (contenant 0,007 % C et 0,020 % O₂) alors que nous avons utilisé du fer purifié par fusion au four à bombardement électronique suivie d'une fusion de zone, donc nettement plus pur que celui de Goldstein. Une étude comparative de la diffusion dans des couples Fe/Ni préparés à partir de fer électrolytique a donc été effectuée.

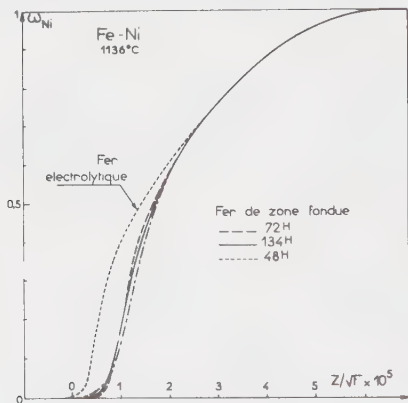


FIG. II-10

Courbes concentration-pénétration

Dans les expériences précédemment réalisées avec du fer de zone fondue, trois couples Fe/Ni ont subi respectivement un recuit de 48 h, 72 h et 134 h à 1136°C. Quatre nouveaux couples ont été réalisés avec du fer électrolytique et ont subi, à la même température, des recuits de 48 h 5, 72 h, 94 h et 116 h. Si l'on compare les courbes concentration-pénétration réduite $C = f(\lambda)$ où $\lambda = z/\sqrt{t}$ des deux séries de couples Fe/Ni, série I (fer de fusion de zone), série II (fer électrolytique), on constate (Figure II-10) que la longueur de la zone de diffusion dans les couples de la série II est nettement supérieure à celle des couples de la série I. Il y a un net accroissement de la diffusion dans les zones riches en fer des couples de la série II (fer électrolytique).

Une étude micrographique des zones riches en fer des couples de diffusion des deux séries a été effectuée, après une attaque chimique révélant préférentiellement le fer. On a rassemblé sur la planche I, deux photographies (II-11 a et b) des zones de diffusion côté fer, l'une d'un échantillon de la série I (fer de zone fondue), l'autre d'un échantillon de la série II (fer électrolytique). On constate, dans les couples de la série I, quelques "avancées" (taches claires) du nickel dans le fer, alors que, dans les couples de la série II, les avancées sont beaucoup plus nombreuses. Des balayages linéaires à la microsonde, réalisés perpendiculairement à la direction de la diffusion, montrent (Figure II-12) des variations très irrégulières de la concentration du nickel dans la zone riche en fer. Si le processus d'interdiffusion n'était pas perturbé, ces lignes d'isoconcentration seraient des droites parallèles au front de diffusion.

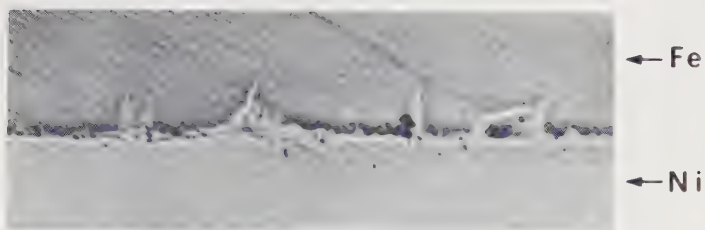


Figure II-11 a

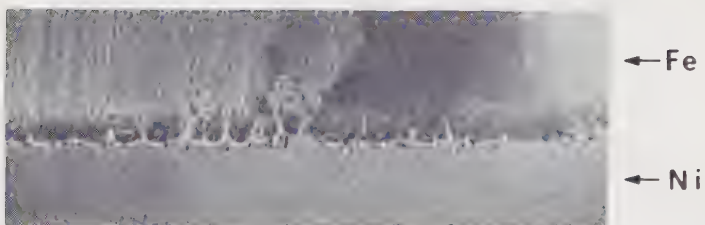


Figure II-11 b

Micrographies des zones riches en fer dans deux couples Fe/Ni

a - Fer de zone fondue

b - Fer électrolytique

(G = 50)



Figure II-13



Figure II-14

Image X (Nickel) (Figure II-13) et Image électronique (Figure II-14)
correspondante d'une région perturbée d'un couple Fe/Ni (100 μ $\times$ 100 μ)

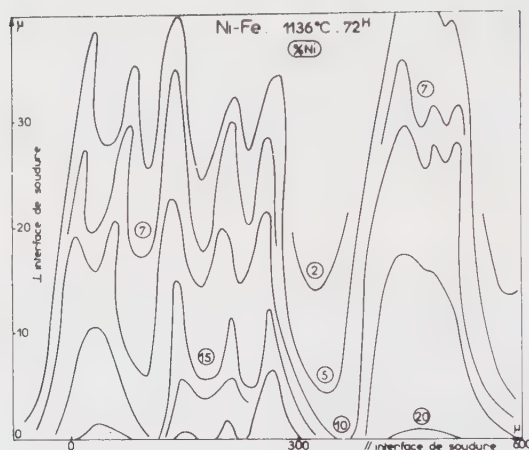


FIG. II-12

Ces observations sont à rapprocher de celles de Sifferlen [37] sur l'oxydation du fer : alors que les interfaces fer/oxyde sont parfaitement rectilignes pour du fer de zone fondue, elles sont très irrégulières pour du fer électrolytique et du fer ARMC0.

Des grossissements plus importants que ceux utilisés pour les photographies (II-11) révèlent que les avancées de nickel sont liées à la présence de fissures le plus souvent dirigées dans le sens de la diffusion. Un autre exemple d'irrégularité du front de diffusion a été observé dans un couple Fe/Ni de la série I. Nous avons effectué une image X* (nickel) et l'image électronique correspondante dans une région perturbée du couple (photographies II-13, II-14). On constate la présence de pores qui délimitent l'avancée du nickel dans la région riche en fer ; on peut expliquer le caractère isolé de cette perturbation en supposant que la germination des pores n'a eu lieu que sur une faible portion de l'interface de soudure. L'ensemble de ces observations suggère que les fissures sont des défauts de même nature que les pores ; pores et fissures constituent des courts-circuits de diffusion particulièrement nombreux dans les zones riches en fer des couples Fe/Ni de la série II (fer électrolytique). La porosité n'est pas facile à mettre en évidence par simple observation des sections des couples effectuées dans le sens de la diffusion. Pour préciser la densité et la forme des pores dans les différents couples Fe/Ni, nous avons fracturé des couples après les avoir trempés dans l'azote liquide. Sur la photographie optique de la surface de rupture d'un couple de la série II, on constate la présence, à l'intérieur d'un grain, de nombreux pores (II-15). Les surfaces de rupture d'échantillons de la série I semblent présenter une moins grande densité de pores. Cependant, la comparaison des différentes surfaces est délicate parce que la rupture ne se

* La microsonde permet de réaliser des images X et des images électroniques, les premières reflétant les variations de composition d'un élément, les secondes étant sensibles aux différences de numéro atomique des divers constituants.

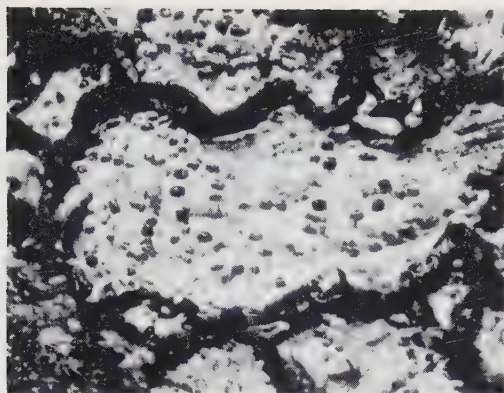


Figure II-15
Porosité dans un couple Fe/Ni fracturé



Figure II-17



Figure II-18

Pénétration du Nickel au niveau des repères Kirkendall dans un couple Fe/Ni recuit sans pression (Figure II-17) et dans un couple Fe/Ni recuit sous pression (Figure II-18) (Images X -Nickel- $100\mu \times 100\mu$)

fait pas dans un plan d'isoconcentration, et comme la répartition des pores n'est pas limitée à un domaine très restreint de composition, on observe parfois des variations sensibles de la taille et de la densité des pores sur une même surface.

En conclusion, les différences notées plus haut entre les longueurs des zones de diffusion des couples Fe/Ni (série I) et Fe/Ni (série II) sont dues très certainement à la présence des pores, de formes plus ou moins régulières, qui constituent des courts-circuits de diffusion efficaces. Dans le fer électrolytique, ces pores germent préférentiellement sur les impuretés et les inclusions d'oxyde présentes en beaucoup plus grand nombre que dans le fer de zone fondue.

L'étude de l'effet Kirkendall dans les deux séries (I et II) de couples Fe/Ni confirme ces conclusions et permet de faire de nouvelles observations sur les perturbations de la diffusion dans ces couples.

II-4. ETUDE DE L'EFFET KIRKENDALL DANS LES COUPLES Fe/Ni

On sait que si l'on dispose dans le plan de soudure d'un couple massif des fils très fins qui se comportent comme des repères inertes, on observe généralement au cours de la diffusion un déplacement de ces repères. Ce déplacement (S) est proportionnel à la racine carrée du temps de diffusion $S = k \sqrt{t}$. L'effet Kirkendall a été étudié dans le système Fe/Ni par Kirwan [39], sous pression entre 1100°C et 1300°C, avec du fer de pureté 99,95 % et par Levasseur et Philibert [38] à 1200°C. On a effectué des mesures de déplacement des repères dans des couples Fe/Ni de la série I (fer de zone fondue) et de la série II (fer électrolytique) et porté, sur la figure II-16, les valeurs correspondantes de $S/\sqrt{t}$ en fonction de $1/T^\circ K$ ainsi que celles obtenues par les auteurs cités.

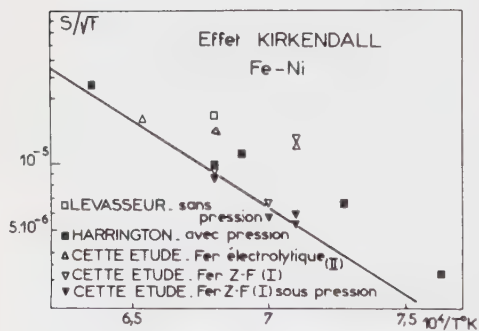


FIG. II-16

Par suite des difficultés de localisation des repères à haute température, le domaine des températures étudiées est restreint. D'autre part, les résultats obtenus dans les couples Fe-Ni de la série II (fer électrolytique) sont assez dispersés. On constate cependant que les déplacements sont plus importants dans les couples de la série II que dans ceux de la série I (fer de zone fondue). Les repères se déplacent vers la zone riche en fer, où, comme on l'a vu, se développe une porosité plus importante dans les couples de la série II (fer électrolytique) que dans les couples de la série I (fer de zone fondue). Or on a montré que les différences de longueur de zone de diffusion étaient liées au développement de la porosité ; donc l'écart entre les déplacements des repères obtenus dans les deux séries de couples est la conséquence d'un trans-

port net d'atomes accru dans les couples de la série II. Mais une perturbation supplémentaire est également apportée par les repères eux-mêmes et se manifeste localement par une augmentation de la longueur de la zone de diffusion. La photographie II-17

montre un exemple caractéristique : il s'agit d'une image X (nickel) effectuée dans la région riche en fer, au-delà d'un repère (visible en noir) dans un couple Fe/Ni recuit à 48 h à 1140°C (série I sans pression). Vraisemblablement, l'augmentation de la diffusion est due à une porosité "mécanique" créée au moment de la soudure et à une germination préférentielle des pores à l'interface silimanite/métal.

II-4.1. Effet d'une pression uniaxiale sur l'effet Kirkendall dans le système Fe/Ni

On sait que l'application d'une faible pression uniaxiale suffit dans de nombreux cas à réduire la formation des pores au cours d'expériences de diffusion chimique.

Nous avons réalisé avec des couples Fe-Ni de la série I des expériences Kirkendall sous pression uniaxiale ($\sim 100 \text{ kg/cm}^2$). Les résultats des mesures de déplacement des repères sont également reportés sur la figure II-16 où l'on peut les comparer aux résultats précédents obtenus en l'absence de pression, et à ceux d'autres auteurs (Levasseur [38] et Harrington [44]). L'effet de la pression sur les couples de la série I n'est très important qu'à 1140°C : le déplacement est réduit de moitié. Pour les autres couples à 1160°C et à 1200°C, il n'est que légèrement plus faible. Dans toutes nos expériences sous pression, la composition du plan des repères est voisine de 50 % Ni alors qu'elle est beaucoup plus faible dans les expériences réalisées sans pression (autour de 35 % Ni). Ces résultats sont en bon accord avec ceux de Harrington réalisés eux aussi sous pression (l'écart aux basses températures, 1032°C et 1102°C, doit être rattaché aux variations "anormales" de D_{AB} enregistrées par l'auteur et dues à une diffusion intergranulaire importante). Quant au résultat de Levasseur à 1200°C, il est également compatible avec les déplacements mesurés dans cette étude dans les mêmes conditions, sans pression, avec des couples constitués de fer électrolytique. Dans ces expériences sous pression, on constate (photographie II-18) que le front de diffusion au niveau des repères est parfaitement rectiligne : la pression élimine donc l'action perturbatrice des fils. D'autre part, l'interface de Matano et l'interface initiale de soudure sont pratiquement confondues alors qu'un faible décalage existait dans les couples précédents ; l'application de la pression entraîne effectivement une réduction de la zone de pénétration de l'ordre de 5 % qui a peu l'influence sur le calcul du coefficient d'interdiffusion, mais cela prouve que la porosité "normale" est également diminuée, ce qui a été maintes fois observé.

L'ensemble de ces résultats relatifs au système Fe-Ni confirme la conclusion de Monty et Coll. [31] dans leur étude sur l'interdiffusion dans le système Au-Ag : "la perturbation apportée par les pores à la diffusion est la plus importante des contributions parasites qui provoquent une élévation anormale du coefficient de diffusion" et explique les résultats de Goldstein [28] comme ceux de Levasseur [38].

II-5. CONCLUSION

On est donc amené à tirer la conclusion suivante : l'étude des trois systèmes Au-Cu, Ni-Pd et Cu-Pd montre que les modifications structurales provoquées par un facteur de taille élevé associé à un fort gradient ne sont pas suffisantes pour entraîner une accélération notable du processus de diffusion aux températures supérieures à $0,6 T_f$. Dans les systèmes Fe-Ni et Fe-Co, les contraintes associées à l'effet Kirkendall (le facteur de taille est faible) ne sont pas non plus suffisantes pour modifier les vitesses de diffusion. En effet, dans tous ces systèmes, les valeurs du coefficient d'interdiffusion calculées à partir de couples de métaux purs sont identiques à celles obtenues à partir de couples différentiels pour lesquels les contraintes sont réduites.

Par contre, la porosité, lorsqu'elle peut se développer, entraîne une très importante perturbation du processus de diffusion. Dans le système Fe-Ni notamment, on a montré qu'elle pouvait jouer le rôle de court-circuit de diffusion. Lorsque l'on utilise du fer électrolytique au lieu de fer de zone fondue pour la préparation des couples de diffusion, une grande porosité se développe du côté du fer par suite de la présence de nombreux germes : les longueurs des zones de diffusion et les déplacements des repères placés à l'interface de soudure sont bien supérieurs à ceux obtenus dans les couples préparés avec du fer de zone fondue. On a également montré que les repères eux-mêmes constituent souvent des sources de perturbation qui conduisent à des déplacements anormalement élevés. L'application d'une pression uniaxiale aux couples préparés avec du fer de zone fondue a peu d'effet sur la longueur de la zone de diffusion, car, si elle empêche la formation de pores, ceux-ci sont de toute façon peu nombreux dans les couples réalisés avec du fer de zone fondue. Aux températures les plus faibles, on observe par contre des déplacements des repères encore réduits, ce qui provient essentiellement de l'élimination de la perturbation (porosité) apportée par le repère lui-même. Le fait que les perturbations du processus d'interdiffusion deviennent négligeables à haute température s'explique par une grande mobilité des dislocations et un nombre élevé de crans ainsi que par une diminution d'efficacité des courts-circuits : l'élimination des lacunes sur les dislocations est facilitée, et les pores sont de taille plus réduite et moins nombreux qu'aux températures plus basses.

Tableau II-1
Système Cu-Pd

X_{Cu} (%)	931°C - 64 h			1061°C			
	$D_{AB} \text{ cm}^2/\text{s} \times 10^{12}$			$D_{AB} \text{ cm}^2/\text{s} \times 10^9$			
	Pd/Pd75-Cu 25	Pd50-Cu50/ Pd75-Cu75	Pd/Cu	Pd/Cu 24 h	Pd75-Cu25/ Pd50-Cu50 24 h	Pd50-Cu50/Cu 24 h	Pd/Pd75-Cu 25 48 h
0	3						0,29
9	5,3						0,44
15,7	9						7,9
23	13						1,3 à 1,4
29,6			21,5	2,5			2,3
36	35				3,15		
41,8		53		5,4	4,9		
47,5		93			7 à 7,5		
52,8		135	148	12	12,5		
57,5		214			18		
62,7			315	26,5			
71,6			560	38		34	
79,7			540	42		39	
86,8			450	34,5		36,7	
93,8			380	28,4		29	
100				25		245 25	

Tableau II-2

Système Ni-Pd

1112°C

Temps de recuit : 47 h 55

$X_{Ni} (\%)$	$D_{AB} \text{ cm}^2/\text{s} \times 10^{10}$				
	Ni/Pd	Ni14,8-Pd85,2/Ni81-Pd19	Ni50-Pd50/Ni79-Pd21	Ni50-Pd50/Ni	Ni14,8-Pd85,2/Pd
3,25					0,94
7,5					1,22
10					1,66
14					2,2
17	2,77				2,85
20,5					3,8
23,5					5
25					
32	7,6	7,55			
44,5	10,2	10,2			
50					
55	9,6	9,5			
64,5	6,65	7,3			
69			6,05	5,3 - 5,1	
73	4,61	5,4	5	4,6 - 4,4	
77			3,8	3,83	
81	3	3,2	2,5	2,85	
84,5				2,4	
88	1,8			2,12	
91,5				1,7	
94,5	1,2			1,35	
97,5				1,11	
100					

Tableau II-3

Système Fe-Ni

$X_{Ni} (z)$	$D_{AB} \frac{cm^2}{s} \times 10^{11}$									
	1136°C					1200°C				
	Fe/Ni 72 h	Fe/Ni 134 h	Fe30-Ni70/Ni 116 h	Fe30-Ni70/ Fe50-Ni50 78 h 40	Fe50-Ni50/ Fe70-Ni30 78 h 40	Fe68,3-Ni37,7/Fe 95 h	Fe/Ni 27h 25	Fe68,3-Ni31,7/Fe 70 h	Fe70-Ni30/Fe50-Ni50/ Fe50-Ni50 Fe30-Ni70 70 h	Fe30-Ni70/Ni 70 h
0						0,72	2,4	2,4		
7						0,85				
10	1,07	1,45				0,98	4	3,6		
15						1,53				
18								5,3		
20	2	2,5				2	6			
27								8		
30	2,8	3,45					9,5			
32								9,8		
35										
40	4,35	4,85			3,6 4,5		17		15	
45					6				18,5	
47										
50	8,5	8,2					25,5			
55				10,2					28	
60	12	10,3		11,3			34			
61									36	
65				12,2						
70	15,3	15	15				40			
75			15,5							50
80	16,3	16,9	16,1				46			50
85			15,4							48
90		14,1	13,9				42			46
95			12							
100	10,7		10,7							

Tableau II-4

Système Fe-Co

X _{Co} (%)	D _{AB} cm ² /s × 10 ¹¹									
	1136°C					1200°C				
	Fe/Co 134 h	Fe/Co 48 h	Fe65-Co35/Fe 48 h 30	Fe92-Co8/ Fe50-Co50 78 h 40	Fe50-Co50/ Fe30-Co70 78 h 40	Fe/Co 27 h 25	Fe75-Co25/FeFe75-Co25/ Fe58-Co42 70 h	Fe75-Co25/ Fe30-Co70 52 h	Fe50-Co50/ Fe30-Co70 27 h 25	Fe30-Co70/ Fe10-Co90 27 h 25
0			0,70			2,4	2,4			
5							2,8			
10	0,8	0,79	0,92			3	3,3			
12				1,15						
15							4,5			
16			1,15							
18				1,35						
20	1,3	1,27	1,35			4,2	5			
24			1,60							
27				1,8						
30	1,9	1,85	2				8,6	8		
35			2,3							
40	2,65			2,7			8,9	9,4		
50						11		13	11,3	
55	3,75				3,8					
60					4,15	12,6		13,5	11,3	
62									11,6	
65	4,3				4,25				13,5	
68										
70						13,5				
75	4,35									
80						12,3				11,5
90						10,6				

CHAPITRE III

INTERDIFFUSION DANS LES SYSTEMES Fe-Ni, Fe-Co, Co-Ni, Cu-Pd, Ni-Pd

-oOo-

Les résultats de l'étude de l'influence du gradient de concentration sur la valeur du coefficient d'interdiffusion, présentés dans le chapitre précédent, démontrent que ce coefficient est bien une grandeur caractéristique du processus d'interdiffusion, fonction de la composition et de la température, mais indépendante de la durée du traitement thermique et du gradient initial de composition. Les perturbations du processus d'interdiffusion et du déplacement des repères Kirkendall sont dues uniquement à la diffusion le long des joints de grains et à la porosité qui se développe dans les métaux de faible pureté.

L'étude des variations avec la composition et la température du coefficient d'interdiffusion dans les systèmes étudiés, l'interprétation des résultats des mesures d'effet Kirkendall dans le système Fe-Ni constituent l'objet de ce chapitre.

III-1. VARIATIONS DU COEFFICIENT D'INTERDIFFUSION AVEC LA COMPOSITION ET LA TEMPERATURE DANS LES SYSTEMES Fe-Ni, Fe-Co, Co-Ni, Cu-Pd, Ni-Pd

III-1.1. Résultats

Les variations du coefficient d'interdiffusion D_{AB} avec la composition et la température ont été déterminées dans les systèmes Fe-Ni, Fe-Co, Co-Ni, Cu-Pd, Ni-Pd.

Au début de cette étude, on ne disposait, pour le système Fe-Ni, que des résultats de Wells et Mehl [40] à 1300°C et de Mead [41] pour les compositions inférieures à 60 % Ni. Pour le système Fe-Co, aucune étude de l'interdiffusion n'avait été réalisée. Pour le système Co-Ni, Heumann et Kottman [42] avaient, en 1950, déterminé les variations de D_{Co-Ni} à 1155°C, 1305°C et 1400°C à partir de matériaux de faible pureté. D'autres auteurs [28, 38, 39, 44] ont récemment effectué des mesures plus complètes et nous comparerons leurs résultats aux nôtres. Dans le système Cu-Pd, les variations de D_{AB} avaient été déterminées entre 30 % et 70 % Cu seulement (à 878°C, 972°C et 1038°C) par Thomas et Birchenall [43] ; on ne disposait pas de valeurs de D_{AB} pour le système Ni-Pd.

Les variations de D_{AB} avec la composition et la température dans les systèmes Fe-Ni, Fe-Co et Co-Ni, ont été déterminées à partir de couples de métaux purs (puisque aucun effet de gradient n'a été observé) ; des couples différentiels ont été utilisés pour les systèmes Cu-Pd, Ni-Pd par suite des forts gradients présents dans les couples de métaux purs qui ne permettent pas une détermination précise du coefficient d'interdiffusion. Le calcul de D_{AB} a été effectué par la méthode de Matano et précisé, aux faibles concentrations, par la méthode de Hall (cf. Chapitre I).

Système fer-nickel

Les valeurs de D_{AB} obtenues entre 1136°C et 1370°C sont rassemblées dans le tableau III-1 et reportées sur la figure III-1. On observe - à toutes les températures - une variation logarithmique de D_{AB} jusqu'à des teneurs de 50 % de nickel. Les valeurs maximales de D_{AB} sont situées aux environs de 75 % Ni.

Les valeurs expérimentales obtenues par différents auteurs - pour les températures les plus proches de 1200°C - sont reportées sur la figure III-2. Les valeurs obtenues par Kirwan [39] à 1185°C sont en bon accord avec celles obtenues dans cette étude à 1200°C. Pour les valeurs obtenues par Harrington [44] à 1198°C et par Goldstein [28] à 1205°C, les divergences enregistrées sont faibles et semblent bien correspondre aux écarts de température mentionnés. Les valeurs obtenues par Levasseur et Philibert [38] à 1200°C sont sensiblement supérieures dans le domaine riche en fer. Comme on l'a vu dans le précédent chapitre, cet écart peut être attribué à la nature du fer (fer électrolytique) utilisé par Levasseur.

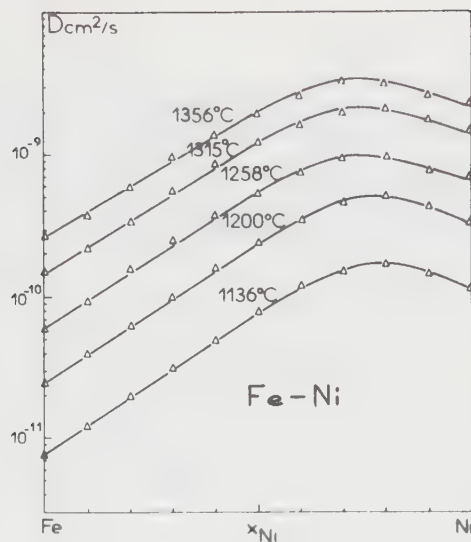


FIG. III-1

Variation du coefficient d'interdiffusion dans le système Fe-Ni

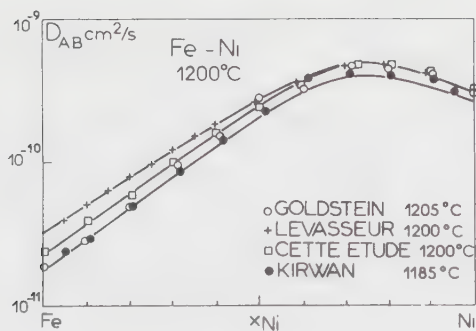


FIG. III-2

Système fer-cobalt

Les valeurs de D_{AB} obtenues entre 1136°C et 1356°C sont rassemblées dans le tableau III-2 et reportées sur la figure III-3. Les variations du coefficient d'interdiffusion avec la composition sont moins importantes dans ce système que dans le système Fe-Ni. On observe une variation logarithmique de D_{AB} dans la région riche en fer, jusqu'à 50 % Co. A 1200°C (figure III-3 bis), un bon accord est noté entre les valeurs obtenues par Kirwan [39] et les nôtres. (Les résultats de Levasseur et Philibert [38] sont nettement supérieurs). A 1300°C, Harrington [44] obtient des valeurs légèrement trop élevées puisqu'en accord avec nos résultats à 1315°C.

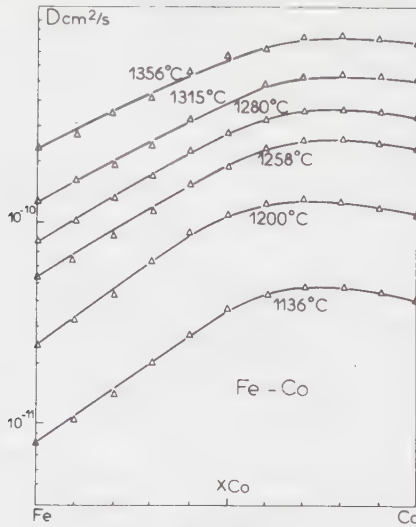


FIG. III-3

Variation du coefficient d'interdiffusion dans le système Fe-Co

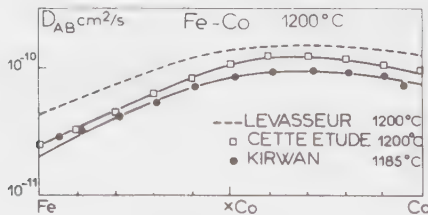


FIG. III-3 Bis

Système cobalt-nickel

Les valeurs de D_{AB} obtenues entre 1136°C et 1356°C sont rassemblées dans le tableau III-3 et reportées sur la figure III-4. Dans ce système, les variations du coefficient d'interdiffusion avec la composition sont très faibles.

Seules les valeurs obtenues par Kirwan [39] (à 1185°C) sont en accord avec les nôtres (à 1190°C). Les valeurs de Harrington [44] à 1300°C et de Heumann à 1305°C sont nettement supérieures (pour les alliages riches en cobalt) à celles obtenues à 1315°C, alors que l'accord est satisfaisant pour les compositions supérieures à 50 % Ni (figure III-4 bis). On constatera (chapitre IV) le même écart entre les valeurs du coefficient d'hétérodiffusion du nickel dans le cobalt obtenues par d'autres auteurs et celles obtenues dans cette étude.

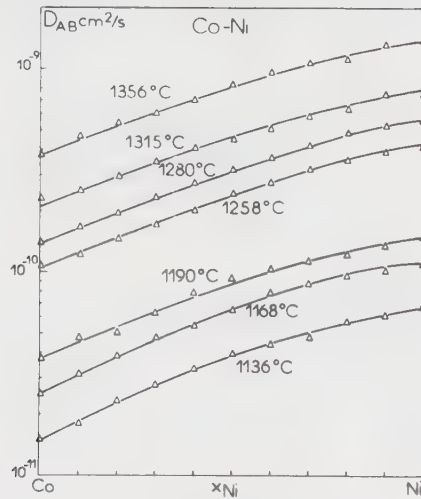


FIG. III-4

Variation du coefficient d'interdiffusion dans le système Co-Ni

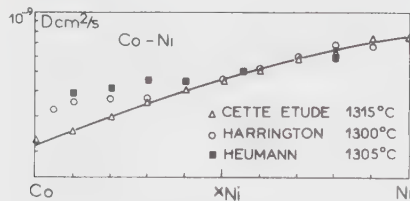


FIG. III-4 Bis

Systèmes cuivre-palladium, cuivre-or, nickel-palladium

Pour les systèmes Cu-Pd et Cu-Au, nous avons seulement précisé des résultats obtenus précédemment au laboratoire. Les courbes de variations du coefficient d'interdiffusion, aux températures de 733°C, 743°C, 770°C, 857°C dans le système Au-Cu, ont déjà été présentées dans le chapitre précédent (cf. figure II-3 et tableau III-4).

Sur la figure III-5, sont rassemblés tous les résultats obtenus pour le système Cu-Pd (tableaux II-1 et III-5).

Quant au système Ni-Pd, les valeurs de D_{AB} ont été déterminées uniquement à 1112°C. La courbe de variation a été présentée dans le chapitre précédent (figure II-6 et tableau II-2).

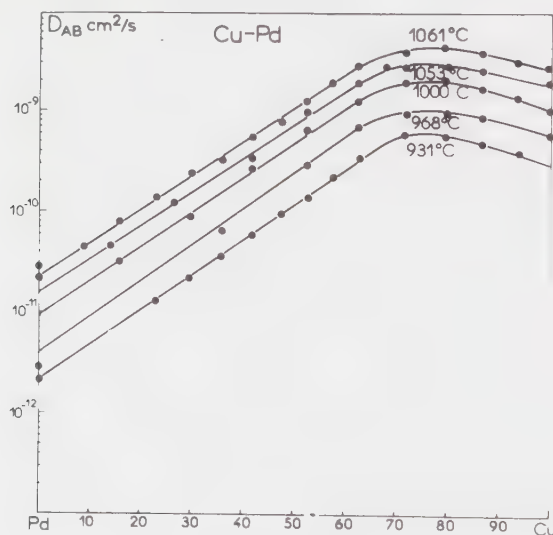


FIG. III-5

Variation du coefficient d'interdiffusion dans le système Cu-Pd

III-1.2. Discussion

Aucun modèle théorique ne permet de prévoir les variations du coefficient d'interdiffusion avec la composition et la température dans les solutions métalliques. Récemment, Vignes et Birchenall [45] ont proposé une expression du coefficient d'interdiffusion en fonction de certaines caractéristiques (physiques et thermodynamiques) de la solution

$$D_{AB} = \alpha_{AB} (D_{A(B)}^{\circ})^{X_B} (D_{B(A)}^{\circ})^{X_A} \exp \left(- \frac{16 \Delta T_s^{AB}}{RT} \right) \quad (\text{III-1})$$

où α_{AB} représente le facteur thermodynamique : $1 + \frac{\partial \ln \gamma_A}{\partial \ln X_A}$ et ΔT_s^{AB} représente l'écart (en degrés) de la courbe du solidus par rapport à une variation linéaire ($\Delta T_s^{AB} = T_s^{AB} - (X_A T_f^A + X_B T_f^B)$) (T_f^A et T_f^B étant les températures de fusion des deux éléments).

D'après la relation (III-1), le coefficient D_{AB} , défini par

$$\tilde{D}_{AB} = (D_{AB}/\alpha_{AB}) \exp \left(+ \frac{16 \Delta T_s^{AB}}{RT} \right) \quad (\text{III-2})$$

varie de façon exponentielle avec la composition. (On notera

$$\bar{D}_{AB} = D_{AB}/\alpha_{AB}). \quad (\text{III-3})$$

Vignes et Birchenall ont vérifié cette relation pour les systèmes suivants : Cu-Ni, Ag-Au, Fe-Ni, Cu-Au et Cu-Pd. Nous présentons néanmoins, de nouveau, les résultats concernant le système Cu-Pd car les nouvelles mesures ont légèrement modifié la forme de la courbe D_{AB} donnée en [45]: les valeurs de $D_{\text{Cu-Pd}}$ à 1061°C (chapitre II), les valeurs du facteur thermodynamique, calculées à partir des valeurs des activités sélectionnées par Hultgren [46] sont reportées dans le tableau III-6 ainsi que les valeurs de ΔT_s^{AB} et du terme correctif $\exp (-16 \Delta T_s^{AB}/RT)$.

Tableau III-6

Système Cu-Pd

1061°C

X_{Pd}	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6	0,7	0,8	0,9
α_{AB}	1,85	2,44	2,8	2,6	2,2	1,6	1,37	1,1	1
$- \Delta T_s$	43	80	100	110	110	100	90	70	40
$\exp \left(- \frac{16 \Delta T_s}{RT} \right)$	1,29	1,62	1,82	1,93	1,93	1,82	1,72	1,52	1,27
$10^{11} \times D_{AB}$	360	400	340	220	100	47	22	9,8	4,0

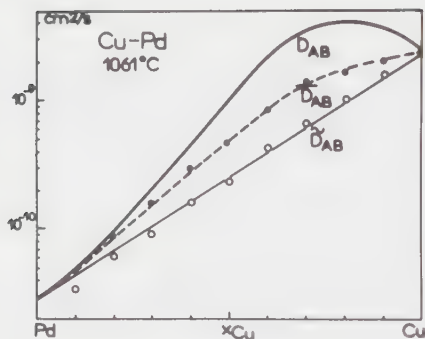


FIG. III-6

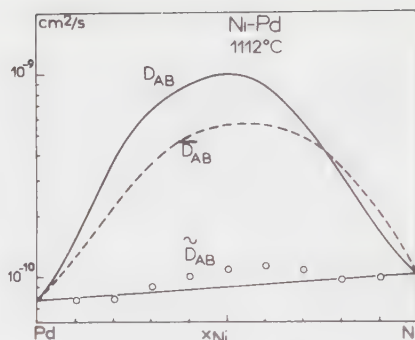


FIG. III-7

Test de l'équation (III-1)

On peut constater sur la figure III-6 que $\log \tilde{D}_{AB}$ varie de façon linéaire avec la composition, en accord avec l'équation III-2.

Les variations du coefficient d'interdiffusion, dans le système Ni-Pd à 1112°C (cf. figure II-6), sont présentées une nouvelle fois sur la figure III-7, ainsi que celles des coefficients "corrigés" $\bar{D}_{AB}$ et $\tilde{D}_{AB}$ (Equations III-2 et III-3).

Les valeurs du facteur thermodynamique sont calculées à partir des résultats de Bidwell et Speiser [47] à 1100°C (tableau III-7).

Tableau III-7

Système Ni-Pd

1112°C

x_{Ni}	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6	0,7	0,8	0,9
α_{AB}	1,24	1,62	1,76	1,79	1,76	1,33	1,11	0,89	0,85
$-\Delta T_s$	90	180	240	270	270	255	235	195	120
$\exp \left(-\frac{16\Delta T_s}{RT} \right)$	1,69	2,86	4,06	4,82	4,82	4,42	3,94	3,12	2,02

Le terme correctif $\exp (-16 \Delta T_s / RT)$ - dont les valeurs sont reportées dans le tableau III-7 - est très important puisqu'il atteint la valeur "5". De faibles incertitudes sur les valeurs de ΔT_s peuvent entraîner des variations sensibles de $\tilde{D}_{AB}$.

On constate néanmoins (figure III-7) que les variations de $\tilde{D}_{AB}$ avec la composition sont pratiquement exponentielles. La relation III-1 est donc une nouvelle fois vérifiée et ceci dans un système particulièrement sensible au test effectué.

Pour les systèmes Fe-Co et Co-Ni, on ne dispose pas des données thermodynamiques permettant de vérifier la corrélation (III-1).

En conclusion, la corrélation (III-1), testée dans un grand nombre de systèmes, permet de prévoir les variations du coefficient d'interdiffusion avec la composition dans une solution solide complète. Il suffit pour cela de connaître les valeurs des coefficients d'activité, des coefficients d'hétérodiffusion et la courbe du solidus du système.

III-2. INTERPRETATION DES RESULTATS DE L'EFFET KIRKENDALL

Le coefficient d'interdiffusion D_{AB} traduit la répartition des deux constituants d'un système binaire soumis à un gradient de composition. Les différences de vitesse de diffusion des deux éléments, mises en évidence par l'existence d'un effet Kirkendall, ne peuvent être interprétées à partir des valeurs du coefficient d'interdiffusion. Cet effet Kirkendall a conduit à l'introduction de coefficients de diffusion intrinsèques, caractéristiques de la diffusion de chaque élément. Ceux-ci sont définis comme suit : on peut, dans un couple de diffusion, disposer des repères inertes dans un plan quelconque. Ces repères se déplacent par rapport à la région de l'échantillon non affectée par la diffusion avec une vitesse V_R . Leur mouvement traduit l'inégalité des flux ψ_A et ψ_B des constituants, flux mesurés par rapport au plan mobile.

$$\begin{aligned}\psi_A &= C_A (V_A - V_R) = \phi_A - C_A V_R \\ \psi_B &= C_B (V_B - V_R) = \phi_B - C_B V_R\end{aligned}\quad (\text{III-4})$$

où V_A , V_B sont les vitesses de l'élément A et de l'élément B par rapport à un plan fixe ; ϕ_A et ϕ_B sont également mesurés dans ce même système de références.

$$\begin{aligned}\psi_A &= -D_A \frac{\partial C_A}{\partial z} \\ \psi_B &= -D_B \frac{\partial C_B}{\partial z}\end{aligned}\quad (\text{III-5})$$

A partir des expressions III-4 et III-5 et de l'expression du flux de diffusion par rapport à un plan fixe (Loi de Fick) :

$$\phi_A = -D_{AB} \frac{\partial C_A}{\partial z} \quad (\text{III-5 bis})$$

on établit aisément les relations (valables quand les volumes molaires partiels des deux constituants sont égaux)

$$V_R = (D_A - D_B) \frac{1}{C} \frac{\partial C_A}{\partial z} \quad (\text{III-6})$$

$$D_{AB} = x_B D_A + x_A D_B \quad (\text{III-7})$$

Ces deux relations permettent de calculer les coefficients intrinsèques à partir de la valeur du coefficient d'interdiffusion correspondant à la composition du plan des repères et de la valeur de la vitesse de déplacement de ces repères, V_R .

Au cours du recuit de diffusion, les repères se déplacent en restant dans un plan de composition sensiblement constante, ce qui justifie le qualificatif "intrinsèque" donné aux coefficients D_A et D_B et leur définition.

Dehlinger [48], puis Darken [49] ont proposé une relation liant chaque coefficient intrinsèque au coefficient d'autodiffusion correspondant à la même composition :

$$D_A = \alpha_{AB} D_A^* \quad D_B = \alpha_{AB} D_B^* \quad (\text{III-8})$$

L'influence du gradient se traduit par la présence du facteur thermodynamique dans ces relations. Les relations de Darken, associées à la relation III-7, conduisent à la relation suivante :

$$D_{AB} = \alpha_{AB} (x_A D_B^* + x_B D_A^*) \quad (\text{III-9})$$

Par une analyse statistique des fréquences de saut des deux éléments situés au voisinage d'une lacune, Manning [50] a introduit un nouveau concept : celui d'un vent de lacunes, créé par la différence des flux des deux constituants. Ce flux de lacunes a pour effet d'accélérer les atomes de l'élément le plus rapide (A par exemple) et de freiner les atomes de l'élément le plus lent (B). Selon Manning, les relations entre les coefficients intrinsèques et d'autodiffusion ont pour expression :

$$D_A = D_A^* \alpha_{AB} (1 + V_A) \quad (\text{III-10})$$

$$D_B = D_B^* \alpha_{AB} (1 - V_B)$$

où V_A et V_B sont des termes correctifs qui dépendent de la composition et sont des fonctions croissantes du rapport D_A^*/D_B^* . En reportant ces expressions dans (III-7), on obtient la relation :

$$D_{AB} = (x_A D_B^* + x_B D_A^*) \alpha_{AB} S \quad (\text{III-11})$$

où S est un facteur dû au vent de lacunes, inférieur à 1,2.

En résumé, les théories actuelles de l'effet Kirkendall introduisent un lien (sous la forme des équations de Darken ou de Manning) entre plusieurs caractéristiques de la diffusion chimique (coefficient d'interdiffusion, vitesse de déplacement des repères) et les coefficients d'autodiffusion dans des alliages homogènes.

Bien que la vérification de ces théories soit assez délicate, étant donné les incertitudes des mesures expérimentales, il est nécessaire de la tenter dans le plus grand nombre possible de systèmes. Les résultats disponibles pour les systèmes Au-Ag [51] et [31], Au-Ni [27], Ag-Cd [52], Cu-Ni [53] semblent confirmer la validité de la relation III-9. Les tests de la validité des équations (III-8 ou III-10) sont par contre quasi inexistants.

L'étude de l'effet Kirkendall dans le système Fe-Ni* permet d'effectuer un nouveau test de ces théories. Nous comparerons nos conclusions à celles de Levasseur et Philibert [54]. Nous avons présenté, dans le chapitre précédent, les résultats concernant le déplacement des repères placés initialement dans le plan de soudure (cf. figure II-16). Nous ne retiendrons que les valeurs obtenues dans les expériences réalisées sous pression et avec du fer de zone fondue. Rappelons que seuls ces résultats ne sont pas perturbés soit par la porosité due à l'effet Kirkendall dans le fer électrolytique, soit par la porosité induite par les repères (cf. Chapitre II). Les variations des coefficients d'autodiffusion D_{Fe}^* et D_{Ni}^* , dans tout le domaine de composition, ont été déterminées par Wannin et Kohn [55] à 1200°C. On dispose en outre des valeurs du facteur thermodynamique α_{AB} dans tout le domaine de composition à 1100°C [56]. Ce facteur variant en général peu avec la température dans les solutions solides, on peut utiliser ces valeurs à 1200°C. Une vérification directe de la relation III-11 peut donc être effectuée à 1200°C. Le paramètre S dû au vent de lacunes prenant dans tout le domaine de composition des valeurs inférieures à 1,03, cette relation est identique à celle de Darken (II-4). Les valeurs calculées du terme $\alpha_{AB} (x_A D_B^* + x_B D_A^*)$ et les valeurs correspondantes de D_{AB} sont rassemblées dans le tableau III-8 : on constate que l'accord est excellent.

Tableau III-8

Système Fe-Ni

1200°C

x_{Ni}	D_{Fe}^* $\times 10^{12} \text{ cm}^2/\text{s}$	D_{Ni}^* $\times 10^{12} \text{ cm}^2/\text{s}$	α_{AB}	$(x_{Fe} D_{Ni}^* + x_{Ni} D_{Fe}^* \alpha_{AB})$ $\times 10^{12} \text{ cm}^2/\text{s}$	D_{AB} $\times 10^{12} \text{ cm}^2/\text{s}$
0,1	83	49	1	52,4	40
0,2	110	70	1	78	60
0,3	140	90	1,14	111	100
0,4	170	108	1,276	170	160
0,5	200	125	1,46	236	240
0,6	225	140	1,8	344	340
0,7	250	150	2,3	500	460
0,8	260	160	2	480	480
0,9	260	160	1,5	380	420
Références	Wannin [55] - 1200°C		Fleisher [56] 1100°C		Cette étude - 1200°C

* Les résultats concernant l'effet Kirkendall dans le système Fe-Co sont présentés en fin de chapitre.

La vérification des relations (III-10) entre les coefficients intrinsèques et les coefficients d'autodiffusion ne peut être effectuée que pour la composition du plan des repères (50 % Ni) et à 1200°C. La valeur du rapport D_{Fe}/D_{Ni}^* , pour cette composition (cf. Tableau III-8), conduit à : (Manning [50])

$$1 + V_{Fe} \approx 1,1$$

$$1 - V_{Ni} \approx 0,9$$

Les valeurs calculées des quantités $\alpha_{AB} (1 \pm V_i) D_i^*$ et les valeurs expérimentales des coefficients intrinsèques sont rassemblées dans le tableau III-9. On constate un bon accord, à 10 % près.

Tableau III-9
Coefficients intrinsèques ($\times 10^{12} \text{ cm}^2/\text{s}$) dans le système Fe-Ni
à 1200°C et à 50 % Ni

D_{Fe}^*	$\alpha_{AB} (1 + V_{Fe}) D_{Fe}^*$	D_{Fe}	D_{Ni}^*	$\alpha_{AB} (1 - V_{Ni}) D_{Ni}^*$	D_{Ni}
200	330	353	125	160	146

Les résultats expérimentaux confirment donc la validité des relations de Manning entre les coefficients intrinsèques et les coefficients d'autodiffusion.

Cette conclusion importante est en contradiction avec celle de Levasseur et Philibert [54]. En effet, ceux-ci ayant réalisé leurs expériences avec du fer électrolytique et en l'absence de pression, ont obtenu des valeurs du déplacement des repères plus élevées que celles que nous avons enregistrées dans des couples fer de zone fondue-nickel recuits sous pression. Nous avons vu que ces différences étaient dues à l'effet de la porosité, très important à basse température ; cela se traduit évidemment dans les résultats de Levasseur et Philibert [54] par des valeurs de D_{Fe} trop élevées et des valeurs de D_{Ni} trop faibles (par rapport aux nôtres).

Effet Kirkendall dans le système Fe-Co

L'étude de l'effet Kirkendall dans le système Fe-Co a été réalisée entre 1200°C et 1356°C. La composition du plan des repères est voisine de 30 % Co. Une seule expérience a été effectuée sous pression à 1200°C, et le déplacement mesuré est en accord avec les résultats obtenus sans pression. Nous avons reporté, sur la figure III-8, l'ensemble des valeurs de

$s/\sqrt{t}$ (s déplacement des repères, t durée du traitement thermique) obtenues dans cette étude ainsi que celles obtenues par Harrington [44] au cours d'expériences sous pression. Malgré la dispersion des mesures, nos résultats et ceux de Harrington sont du même ordre de grandeur.

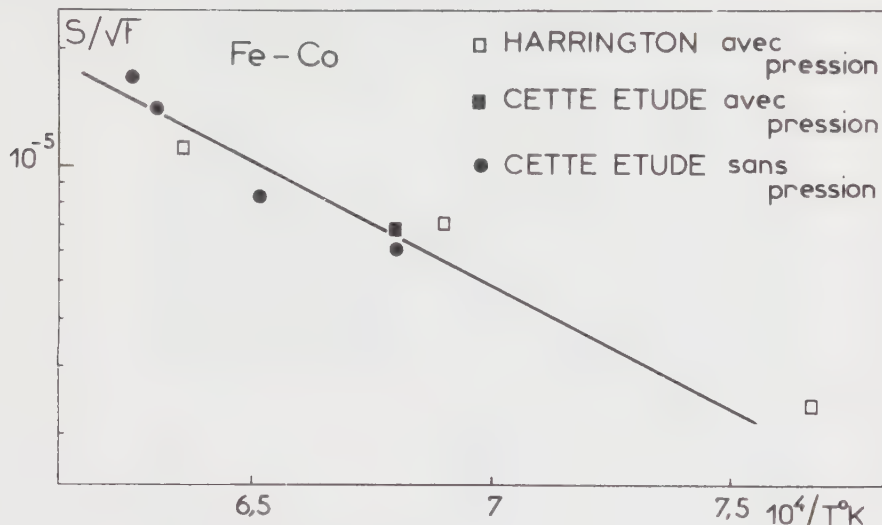


FIG. III-8 : Effet Kirkendall dans le système Fe-Co

Les valeurs des coefficients intrinsèques, déterminées à 1200°C à partir du couple de métaux purs recuit sous pression, sont respectivement $2,1 \cdot 10^{-11}$ pour D_{Co} et $1,5 \cdot 10^{-10}$ pour D_{Fe} . Elles semblent, surtout D_{Co} , assez différentes des valeurs obtenues par Levasseur et Philibert [54].

La vérification des équations de Darken (ou de Manning) n'est pratiquement pas possible dans ce système. Les valeurs des coefficients d'activité sont mal connues (voir Hultgren) et l'on ne dispose que de quelques mesures épar-
sées des coefficients d'autodiffusion (Hirone [57], Okada [58]).

Tableau III-1

Valeurs du coefficient d'interdiffusion dans le système Fe-Ni

$$D_{AB} \times 10^{11} \text{ cm}^2/\text{s}$$

X_{Ni}	1136°C*	1200°C*	1258°C	1315°C	1356°C
0,1	1,2	40	95	210	370
0,2	2	60	150	330	570
0,3	3,2	100	230	520	900
0,4	5	160	360	800	1300
0,5	8	240	530	1200	1900
0,6	12	340	720	1600	2700
0,7	15	460	950	2000	3200
0,8	16	480	950	2000	3200
0,9	14	420	750	1700	2500
* D'après les résultats du chapitre II					

Tableau III-2

Valeurs du coefficient d'interdiffusion dans le système Fe-Co

$$D_{AB} \times 10^{11} \text{ cm}^2/\text{s}$$

X_{Co}	1136°C	1200°C	1258°C	1280°C	1315°C	1356°C
0,1	10	32	70	107	165	300
0,2	14	45	87	135	195	360
0,3	20	66	115	170	245	420
0,4	27	90	155	230	330	570
0,5	37	110	190	280	400	660
0,6	45	125	230	330	480	730
0,7	48	130	250	360	530	840
0,8	48	125	260	360	540	850
0,9	45	115	250	350	530	830

Tableau III-3

Valeurs du coefficient d'interdiffusion dans le système Co-Ni

$$D_{AB} \times 10^{11} \text{ cm}^2/\text{s}$$

X_{Ni}	1136°C	1168°C	1190°C	1258°C	1280°C	1315°C	1356°C
0,1	1,8	3,1	4,7	12,2	16,5	25	46
0,2	2,3	3,8	5,0	14,5	19,5	30	54
0,3	2,8	4,7	6,3	17	23	35	60
0,4	3,3	5,4	7,9	20	27	40	70
0,5	3,9	6,4	9,2	24	32	45	83
0,6	4,3	7,8	10,2	27,5	36	50	95
0,7	4,7	8,7	11,2	32	42	58	105
0,8	5,7	9,5	12	35	48	63	110
0,9	6	10	13,5	39	52	74	130

Tableau III-4

Valeurs du coefficient d'interdiffusion dans le système Cu-Au

$$D_{AB} \times 10^{11} \text{ cm}^2/\text{s}$$

X_{Au}	733°C	743°C	770°C	857°C
0,1	4,3	6,5	12,5	60
0,2	8	14	25	120
0,3	15,5	24	45	200
0,4	24	35	71	300
0,5	29	44	90	360
0,6	33	46	98	380
0,7	33	45	91	360
0,8	27	39	75	300
0,9	20	31	57	210

Tableau III-5

Valeurs du coefficient d'interdiffusion dans le système Pd-Cu

ω_{Cu}	X_{Cu}	$D \times 10^{11} \text{ cm}^2/\text{s}$ 968°C	$D \times 10^{11} \text{ cm}^2/\text{s}$ 1000°C	$D \times 10^{10} \text{ cm}^2/\text{s}$ 1053°C
0,1	15,7		3,1	0,5
0,2	29,6		8,7	1,2
0,25	36,5	6,3		
0,3	41,8		23	3,3
0,4	52,8	28 - 30	62	9,8
0,5	62,7	59	120	18
0,6	71,6	90	180	26
0,7	79,7	93	190	27
0,8	86,8	84	160	24
0,9	93,8		130	
1	100	55	97	18 - 22

CHAPITRE IV

AUTODIFFUSION ET HETERODIFFUSION DANS LES METAUX DU GROUPE DU FER

-000-

Il est intéressant à plus d'un titre de connaître les coefficients de diffusion d'impuretés dans les métaux : ce sont tout d'abord des valeurs limites précieuses de coefficients de diffusion "pratiques" dans les solutions binaires (interdiffusion) et ternaires. D'un point de vue plus fondamental, la détermination des coefficients d'autodiffusion et d'hétérodiffusion apporte des informations sur les énergies de formation et de migration des lacunes et d'interaction lacune-impureté. Pour des impuretés de transition dissoutes dans des métaux de transition, les théories électroniques des solutions ne permettent pas actuellement de prévoir les énergies d'interaction lacune-impureté, et les mesures expérimentales directes sont rares. On conçoit donc l'intérêt d'informations indirectes déduites des expériences de diffusion. C'est dans ce but que nous avons étudié la diffusion du fer, du nickel et du cobalt dans le fer, le nickel et le cobalt (autodiffusion et hétérodiffusion).

IV-1. VARIATIONS AVEC LA TEMPERATURE DES COEFFICIENTS D'AUTODIFFUSION D_{NiNi} , D_{FeFe} , D_{CoCo} ET DES COEFFICIENTS D'HETERODIFFUSION $D_{Ni(Fe)}$, $D_{Fe(Ni)}$, $D_{Co(Fe)}$, $D_{Fe(Co)}$, $D_{Co(Ni)}$, $D_{Ni(Co)}$

La variation des coefficients de diffusion avec la température est bien décrite dans les métaux cubiques à faces centrées, par une relation du type Arrhénius :
pour l'autodiffusion : $D_{AA}^{\circ} = D_{Ao} \exp (-Q_{AA}/RT)$ (IV-1)

* Certains auteurs [59, 60, 61] ont observé une variation non linéaire de $\log D$ en fonction de $1/T$ pour l'hétérodiffusion et l'autodiffusion dans quelques métaux c.f.c. La mesure des coefficients de diffusion en volume est particulièrement délicate aux basses températures et une "courbure" du graphe $\log D = f(1/T)$ peut être observée si des phénomènes de transport parasites interviennent (Chap. II). De plus, il est possible que les atomes ne s'échangent pas uniquement avec des mono-lacunes et que les bi-lacunes présentes à haute température accentuent la diffusion. Néanmoins, dans toutes les études mentionnant une courbure dans les métaux c.f.c., celle-ci est très faible : aussi, nous considérerons que l'énergie d'activation ne dépend pas de la température et qu'elle reflète seulement les caractéristiques des mono-lacunes.

et pour l'hétérodiffusion d'un élément B dans le solvant A :

$$D_{BA}^0 = D_{B0} \exp (- Q_{BA}/RT) \quad (IV-2)$$

où D_{A0} et D_{B0} sont les facteurs de fréquence, Q_{AA} et Q_{BA} les énergies d'activation.

IV-1.1. Autodiffusion

Les coefficients d'autodiffusion du fer, du cobalt et du nickel ont fait l'objet de nombreuses déterminations.

Autodiffusion du nickel : nous avons rassemblé, dans le tableau IV-1, les valeurs du facteur de fréquence et de l'énergie d'activation obtenues par plusieurs auteurs (ainsi que la méthode utilisée, la pureté du nickel et le domaine des températures étudiées). Sur la figure IV-1, sont reportées les valeurs expérimentales correspondantes. On constate que la dispersion des valeurs de D_{NiNi}^0 est relativement faible, ce qui permet de représenter l'ensemble des valeurs expérimentales par la relation :

$$D_{NiNi}^0 = 1,27 \exp (- 67\,200/RT) \text{ cm}^2/\text{s}$$

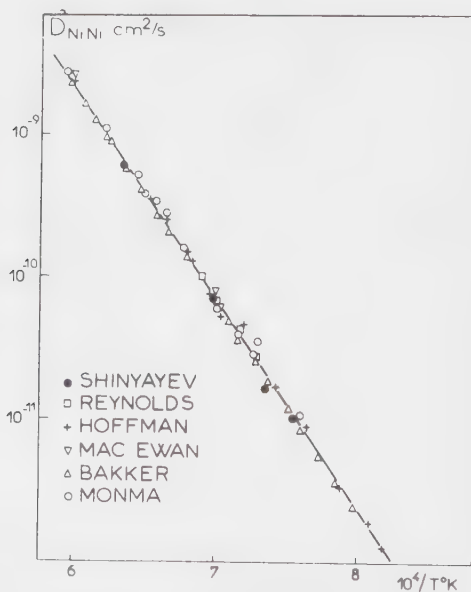


FIG. IV-1 : Autodiffusion du nickel

Autodiffusion du fer γ : les résultats disponibles sont plus dispersés (figure IV-2 et tableau IV-2), mais une grande partie de cette dispersion peut être attribuée à la présence de carbone dans le fer. Néanmoins, on constate que les résultats de Buffington [68], Mead et Birchenall [67], Guiraldenq [66] (correspondant à $T > 1050^\circ\text{C}$) sont en bon accord :

$$D_{\text{FeFe}} = 0,5 \exp (-68\,000/RT) \text{ cm}^2/\text{s}$$

Une détermination récente (Septembre 1968) de Heumann et Imm [69] est en excellent accord avec cette expression :

$$D_{\text{FeFe}} = (0,49 \pm 0,38, -0,29) \exp \left(-\frac{67\,860 \pm 1450}{RT} \right) \text{ cm}^2/\text{s}$$

Autodiffusion du cobalt : comme on peut le constater sur la figure IV-2, les résultats disponibles sont très dispersés (cf. tableau IV-3). On verra plus loin que cette dispersion est probablement due aux impuretés présentes dans le cobalt (cf. tableau IV-11). Une nouvelle détermination a été effectuée en utilisant la technique des traceurs radioactifs, suivant la méthode décrite dans le chapitre I. Les valeurs du coefficient d'autodiffusion obtenues sont rassemblées dans le tableau IV-3 bis. Elles conduisent à :

$$D_{\text{CoCo}} = 0,23 \exp (-64\,000/RT) \text{ cm}^2/\text{s}$$

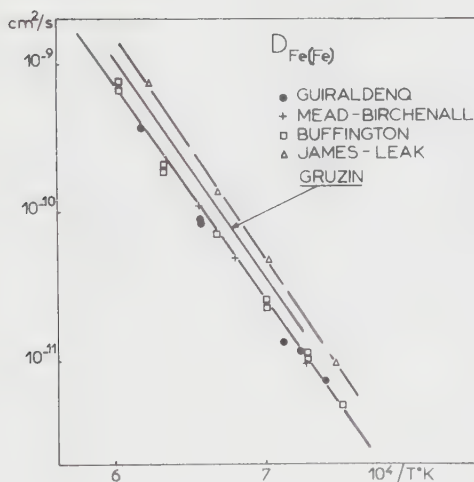


FIG. IV-2 : Autodiffusion du fer γ

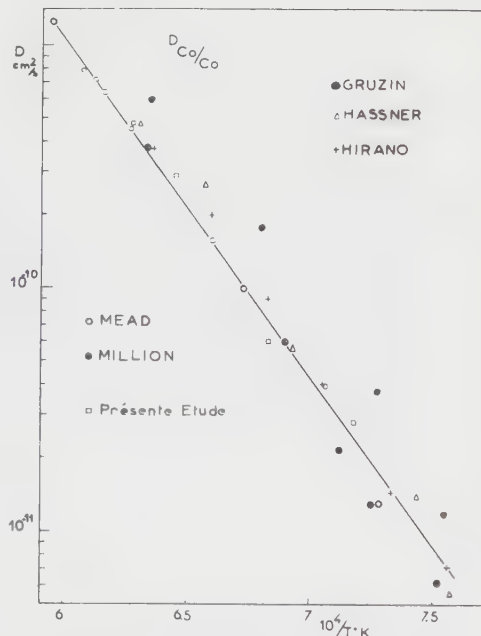


FIG. IV-3 : Autodiffusion du cobalt

IV-1.2. Hétérodiffusion

On trouve dans la littérature un certain nombre de déterminations des coefficients d'hétérodiffusion du Ni et du Co dans le fer, du Fe et du Co dans le nickel, du Ni et du Fe dans le cobalt. Dans le tableau IV-4, sont reportées les valeurs du facteur de fréquence et de l'énergie d'activation obtenues pour ces coefficients. On a aussi mentionné le nombre de valeurs expérimentales qui ont servi à la détermination de ces paramètres, l'intervalle de température et la technique utilisée pour le dosage des radiotraceurs. Bien que dans plusieurs cas les valeurs des coefficients de diffusion obtenues par différents auteurs soient en bon accord, on constate de grandes divergences entre les valeurs de D_0 et Q relatives à un même coefficient. Il est donc difficile de sélectionner les valeurs les plus probables des paramètres de diffusion, d'où la nécessité de nouvelles déterminations. On dispose pour la mesure des coefficients d'hétérodiffusion de plusieurs méthodes décrites dans le chapitre I : la méthode du film mince, soit radioactif et analyse par spectrométrie, soit non actif et analyse à la microsonde, et la méthode de Hall dans des couples massifs. Ces différentes techniques de mesure permettent en outre de tester l'influence du gradient de concentration sur la valeur du coefficient d'hétérodiffusion. Plusieurs auteurs [64, 83] ont en effet observé une décroissance du coefficient d'hétérodiffusion avec l'augmentation de la durée du recuit. La méthode du film mince met en jeu des gradients très faibles alors que la méthode du couple massif donne la possibilité de créer des gradients plus ou moins importants en choisissant un couple de métaux purs ou un couple différentiel.

Les coefficients d'hétérodiffusion du nickel et du cobalt dans le fer, du cobalt et du fer dans le nickel, du nickel et du fer dans le cobalt ont été déterminés au cours de cette étude entre 1136°C et 1380°C. Les valeurs obtenues pour chaque coefficient sont rassemblées dans les tableaux IV-5 à IV-10. Elles sont regroupées suivant la méthode utilisée : couple de métaux purs, couple différentiel, film mince. Ces valeurs sont également reportées en fonction de la température sur les figures IV-4 à IV-9. On constate que, pour chaque système, les différentes méthodes conduisent à des résultats en très bon accord. Ainsi, comme dans le cas plus général de l'interdiffusion, la présence d'un gradient élevé n'entraîne pas de modification notable du processus d'hétérodiffusion : les observations de MacEwan [64], Martin [83] sur l'influence du temps de recuit semblent donc plutôt fondées sur des effets parasites (liés aux techniques de dosages des radiotraceurs ou à la présence de joints de grains) qu'à des effets de gradient.

Comparaison de nos résultats avec ceux d'autres auteurs (cf. tableau IV-4)

$D_{Ni(Fe)}^0$ (figure IV-4) : les valeurs expérimentales obtenues par MacEwan [64] entre 1152°C et 1400°C sont en très bon accord avec les nôtres. Les résultats plus dispersés de Hirano [76], qui correspondent à des températures bien plus faibles ($T^0 < 1000^0C$), sont légèrement inférieurs. Nos résultats et ceux de MacEwan sont bien représentés par :

$$D_{Ni(Fe)}^0 = 3 \exp (- 75\,000/RT) \text{ cm}^2/\text{s}$$

$D_{Co(Fe)}^0$ (Figure IV-5) : les valeurs obtenues par Suzuoka [79] sont légèrement plus faibles que les nôtres, mais on retrouve des paramètres de diffusion très voisins des siens

$$D_{Co(Fe)}^0 = 1,0 \exp (- 72\,100/RT) \text{ cm}^2/\text{s}$$

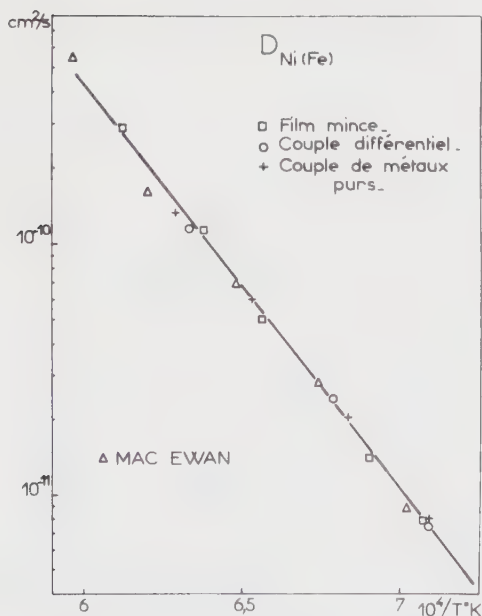


FIG. IV-4 : Hétérodiffusion du nickel dans le fer

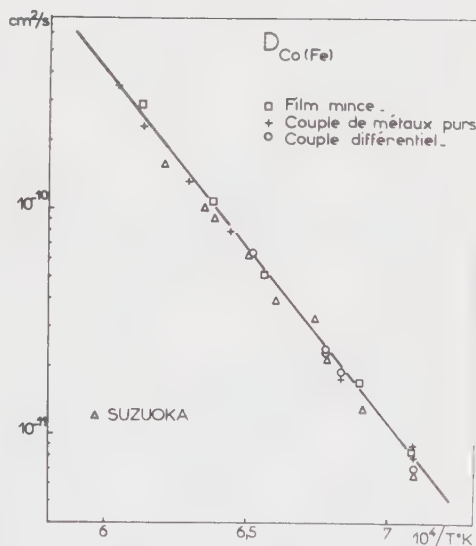


FIG. IV-5 : Hétérodiffusion du cobalt dans le fer

$D_{Fe(Ni)}^0$ (Figure IV-6) : les valeurs obtenues par Guiraldenq [66] dans le domaine de températures (1150°C - 900°C) sont en très bon accord avec nos résultats. Guiraldenq a utilisé plusieurs qualités de nickel, depuis un nickel allié à 2 % de Mn jusqu'à un nickel de zone fondue. Excepté pour le nickel le moins pur (2 % Mn), la dispersion des mesures ne révèle pas d'influence des impuretés. L'ensemble de nos mesures et de celles de Guiraldenq (valeurs du $D_{Fe(Ni)}^0$ exceptées) est représenté par :

$$D_{Fe(Ni)}^0 = 0,22 \exp (- 60\,400/RT) \text{ cm}^2/\text{s}$$

$D_{Co(Ni)}^0$ (Figure IV-7) : les valeurs obtenues dans cette étude sont en bon accord avec celles de Hirano [75] (748°C - 1192°C) et de MacCoy [82]. Celles de Ruder et Birchenall [73] sont nettement inférieures et cela tient certainement à la méthode d'analyse utilisée (décroissance superficielle). L'ensemble des valeurs de $D_{Co(Ni)}^0$ en bon accord conduit à :

$$D_{Co(Ni)}^0 = 0,59 \exp (- 64\,400/RT) \text{ cm}^2/\text{s}$$

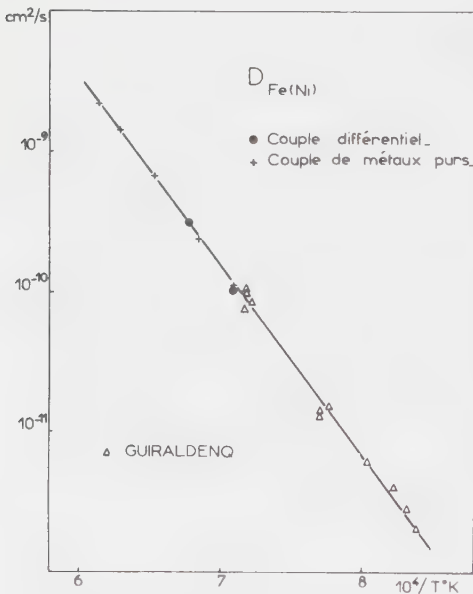


FIG. IV-6 : Hétérodiffusion du fer dans le nickel

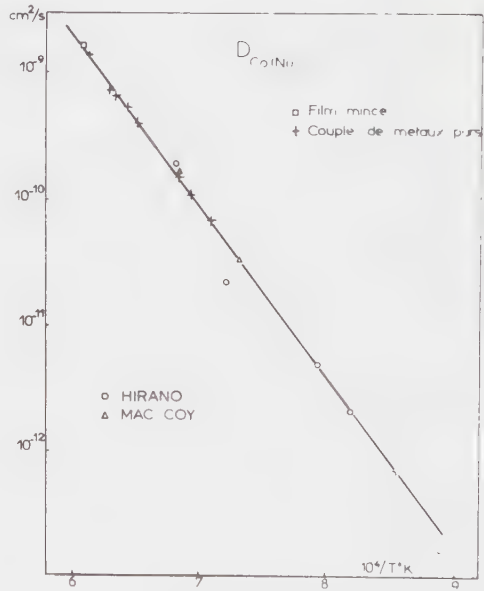


FIG. IV-7 : Hétérodiffusion du cobalt dans le nickel

$D_{Fe(Co)}^{\circ}$ (Figure IV-8) : l'hétérodiffusion du fer dans le cobalt a été étudiée par Aucouturier [80] entre 930°C et 1240°C. La dispersion des résultats est assez importante en-dessous de la température de Curie, T_C , du cobalt. Les valeurs de cet auteur correspondant à des températures supérieures à T_C et celles de Mead et Birchenall [74] sont en bon accord avec nos résultats. On trouve pour l'ensemble de ces valeurs :

$$D_{Fe(Co)}^{\circ} = 0,11 \exp (- 60\,500/RT)$$

$D_{Ni(Co)}^{\circ}$ (Figure IV-9) : pour ce coefficient, des divergences importantes existent entre les résultats d'Hirano [75], Hässner [65] et MacEwan [64]. Les valeurs obtenues dans cette étude, différentes de celles de ces auteurs, sont représentées par :

$$D_{Ni(Co)}^{\circ} = 0,4 \exp (- 67\,400/RT)$$

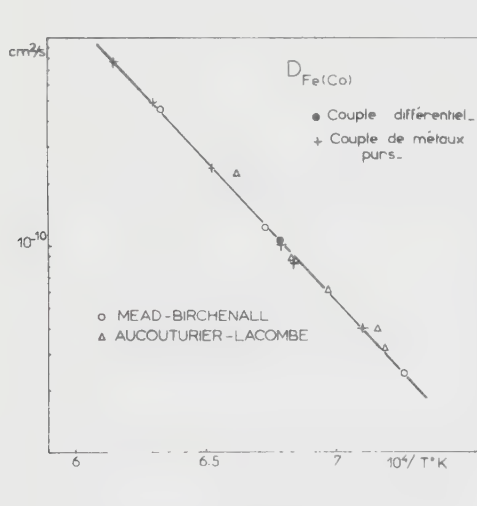


FIG. IV-8 : Hétérodiffusion du fer dans le cobalt



FIG. IV-9 : Hétérodiffusion du nickel dans le cobalt

Les valeurs d'Hirano et de Hässner sont presque trois fois plus élevées que les nôtres, alors que celles de MacEwan ne sont que légèrement supérieures. Cette dispersion des résultats sur l'hétérodiffusion du nickel dans le cobalt est à rapprocher de la dispersion des résultats sur l'autodiffusion du cobalt obtenus par ces mêmes auteurs (cf. Figure IV-3) et elle semble due aux différences de pureté du cobalt utilisé, comme le montre le tableau IV-11.

Tableau IV-11

Hirano [75]	0,037 Al	0,3 Ni	0,26 Si	0,19 Mn
Hässner [65]	0,05C 0,038Cu 0,15Ni 0,030Si	0,023Mn 0,25Fe	0,11S 0,018P	
MacEwan [64]	99,5 % Co	non détaillé		
Cette étude	0,0003 Fe	0,0003 Si	0,0002 Mg	0,0001 Al,Ca,Cu,Ag

Conclusion : De cette comparaison de nos résultats avec ceux d'études précédentes basées uniquement sur des techniques de radiotraceurs, on retient qu'un bon accord est obtenu entre les déterminations les plus récentes. Nous avons ainsi montré que la microsonde pouvait être utilisée pour la mesure de coefficients d'hétérodiffusion, et ceci par deux méthodes : celle du film mince et celle du couple de diffusion. La microanalyse par sonde électronique ne fait d'ailleurs pas double emploi avec l'analyse spectrométrique des radioisotopes, car les conditions de meilleure sensibilité ne sont pas les mêmes dans les deux techniques : dans un cas, les corrections apportées aux mesures par microanalyse ne doivent pas être trop importantes, et dans l'autre cas, le coefficient d'absorption d'un rayonnement doit être ou très faible ou très élevé pour que la méthode de Gruzin soit d'application simple et précise (la période des isotopes ne doit pas être non plus trop réduite).

Nous disposons donc maintenant de valeurs assez sûres des coefficients d'hétérodiffusion du nickel et du fer dans le cobalt, du cobalt et du fer dans le nickel, du cobalt et du nickel dans le fer ; nous avons rassemblé, dans le tableau IV-12, les paramètres, D_0 et Q , qui caractérisent les variations de ces coefficients avec la température.

Tableau IV-12

Hétérodiffusion dans le fer, le cobalt et le nickel

	Domaine de température (T°C)	D_0 cm ² /s	Q Kcal
$D_{Ni(Co)}^{\circ}$ **	1130 - 1370	0,4	67,4
$D_{Co(Ni)}^{\circ}$	850 - 1370	0,59	64,4
$D_{Fe(Co)}^{\circ}$	950 - 1370	0,11	60,5
$D_{Co(Fe)}^{\circ}$ ***	1130 - 1360	1	72,1
$D_{Fe(Ni)}^{\circ}$	950 - 1370	0,22	60,4
$D_{Ni(Fe)}^{\circ}$	1130 - 1360	3	75

*** Cette étude seulement

IV-2. ANALYSE DES RESULTATS

Dans chaque solvant, le fer diffuse plus rapidement que le cobalt et le cobalt plus rapidement que le nickel. C'est, semble-t-il, une caractéristique générale de la diffusion de ces trois éléments dans les structures cubiques à faces centrées, comme l'indiquent les résultats de Duhl [84] dans l'or, de Machliet [60] dans le cuivre et d'Hirano [78] dans l'argent.

A partir des valeurs des énergies d'autodiffusion Q_{AA} et d'hétérodiffusion $Q_{B(A)}$ (tableau IV-12), nous avons calculé les quantités $\Delta Q = Q_{B(A)} - Q_{AA}$. Ces valeurs sont rassemblées dans le tableau IV-13 ; à titre de comparaison, nous avons fait figurer dans ce tableau les valeurs des paramètres de diffusion du cuivre dans le nickel, et du fer, du nickel, du cobalt dans le cuivre.

Tableau IV-13

Valeurs de ΔQ

Solvant \ Soluté	Fe	Co	Ni	Cu
Fe	0	- 3,5	- 6,8	+ 3,5 [60]
Co	+ 4,1	0	- 2,8	+ 5,2 [60]
Ni	+ 7	+ 3,4	0	+ 7,8 [60]
Cu			- 6,0 [88]	0

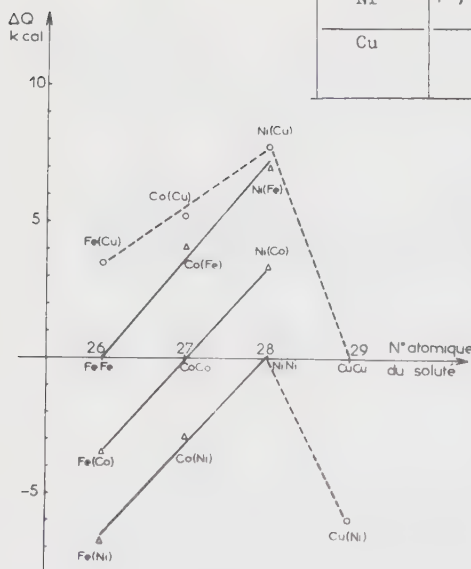


FIG. IV-10

Variation de ΔQ en fonction du numéro atomique du soluté

Sur la figure IV-10, les variations de ΔQ sont tracées pour chaque solvant en fonction du numéro atomique du soluté. On observe une grande similitude des variations de ΔQ pour les trois métaux de transition ; le comportement de ces métaux dans le cuivre est de même sens et de même ordre de grandeur que dans le fer. On constate aussi un changement du sens de variation de ΔQ autour du nickel. Alors que les variations de ΔQ pour la diffusion des impuretés de métaux normaux dans les métaux nobles sont négatives quand le numéro atomique du soluté augmente, elles sont positives pour la diffusion des impuretés de transition fer, cobalt et nickel dans le cuivre. Elles sont également positives pour la diffusion du fer, nickel et cobalt dans les métaux de transition du groupe du fer. Plus précisément

$$\Delta Q = Q_{\text{soluté}} - Q_{\text{solvant}} = \alpha (Z_{\text{soluté}} - Z_{\text{solvant}})$$

où $\alpha > 0$ est de l'ordre de 3,5 Kcal/N° atomique.

IV-3. DISCUSSION DES RESULTATS

La théorie statistique de la diffusion par un mécanisme lacunaire conduit à l'expression suivante du coefficient de diffusion d'un élément :

$$D = \frac{\ell^2}{6} p \cdot f \cdot w \quad (\text{IV-3})$$

où ℓ est la longueur d'un saut ($\ell = \frac{a\sqrt{2}}{2}$) dans les métaux c.f.c., p est le nombre de lacunes en position de proche voisin, f est un facteur de corrélation tenant compte du fait que les probabilités de sauts ne sont pas identiques dans toutes les directions, w est la probabilité de saut efficace. Elle s'obtient en écrivant que l'atome vibre à une fréquence ν et doit franchir une barrière de potentiel G_m pour atteindre le site libre voisin

$$w = \nu \exp \left(-\frac{G_m}{RT} \right) = \bar{\nu} \exp \left(-\frac{H_m}{RT} \right) \quad (\text{IV-4})$$

où G_m est l'énergie libre de migration, H_m l'enthalpie de migration, $\bar{\nu}$ contient le terme entropique.

La probabilité p de trouver une lacune en un site proche voisin d'un atome de solvant est :

$$p_A = 12 \cdot A \exp \left(-\frac{H_{fA}}{RT} \right) \quad (\text{IV-5})$$

où H_{fA} est l'enthalpie de formation d'une lacune dans le solvant, A désigne le terme entropique. Après d'un atome de soluté, cette probabilité est :

$$p_B = 12 \cdot A \exp \left(-\frac{H_{fB}}{RT} \right) = p_A \exp \left(-\frac{\Delta H_f}{RT} \right) \quad (\text{IV-6})$$

où ΔH_f est l'énergie d'interaction lacune-impureté. Si $\Delta H_f < 0$, il y a attraction lacune-impureté ; si $\Delta H_f > 0$, il y a répulsion lacune-impureté. Les coefficients d'autodiffusion d'un élément A et d'hétérodifusion d'un élément B dans le solvant A pur s'expriment par :

$$D_{AA}^{\circ} = \frac{a^2}{12} \cdot p_A w_A f_A \quad (\text{IV-7})$$

$$D_{B(A)}^{\circ} = \frac{a^2}{12} \cdot p_B w_B f_B = \frac{a^2}{12} \cdot p_A w_B f_B \exp \left(-\frac{\Delta H_f}{RT} \right) \quad (\text{IV-8})$$

Le facteur de corrélation f_A pour l'autodiffusion est un facteur géométrique égal à 0,78 dans les métaux c.f.c. Pour l'hétérodifusion, les sauts d'un atome de solvant et d'un atome de soluté avec une lacune sont caractérisés par cinq fréquences (w_i) distinctes suivant les positions respectives des trois espèces, lacune, soluté, solvant, comme le montre la figure IV-11.

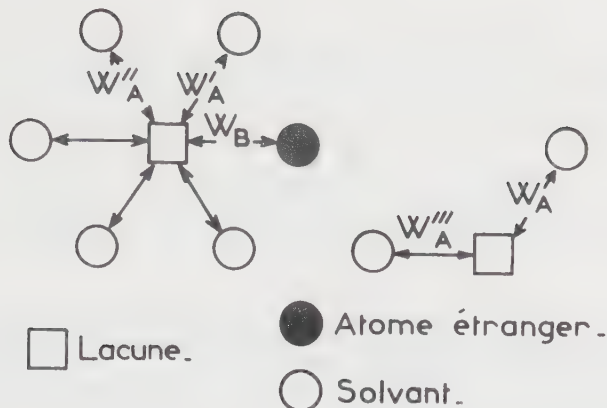


FIG. IV-11 : Fréquences de saut lacune-soluté et lacune-solvant

Le facteur de corrélation f_B pour l'hétérodiffusion s'exprime en fonction de ces différentes fréquences d'échange par la relation :

$$f_B = \frac{w_A' + \frac{7}{2} F w_A''}{w_A' + w_B + \frac{7}{2} w_A'' F} \quad (IV-9)$$

où le facteur F dépend du rapport w_A'''/w_A . Remarquons que w_A''' correspond aux sauts associatifs et w_A'' aux sauts inverses (dissociatifs). Leur rapport peut donc s'exprimer en fonction de l'énergie d'interaction lacune-impureté ΔH_f

$$\frac{w_A'''}{w_A''} = \exp \left(- \frac{\Delta H_f}{RT} \right) \quad (IV-10)$$

Les fréquences de saut w varient avec la température suivant des relations du type (IV-4) ; les énergies de migration associées étant en général différentes, f_B dépend de la température.

La comparaison des équations IV-7 et IV-8 avec les relations IV-1 et IV-2 permet d'explicitier les facteurs de fréquence et les énergies d'activation des coefficients de diffusion :

$$D_{Ao} = f_A a^2 \frac{1}{v_A} A \quad (IV-11)$$

$$D_{Bo} = f_B a^2 \frac{1}{v_B} A \exp (- C/RT) \quad (IV-12)$$

$$Q_{AA} = H_{fA} + H_{mA} \quad (IV-13)$$

$$Q_{BA} = H_{fB} + H_{mB} - C \quad (IV-14)$$

$$\text{où } C = R \partial \ln f_B / \partial (1/T) \quad (IV-15)$$

Ainsi, la différence des énergies d'activation entre l'hétérodifusion et l'auto-diffusion s'écrit :

$$\Delta Q = Q_{B(A)} - Q_{AA} = \underset{\substack{\downarrow \\ \text{énergie d'in-} \\ \text{teraction la-} \\ \text{cune-impureté}}}{\Delta H_f} + \underset{\substack{\downarrow \\ \text{différence des} \\ \text{énergies de migra-} \\ \text{tion d'un atome de} \\ \text{soluté et d'un ato-} \\ \text{me de solvant}}}{\Delta H_m} - \underset{\substack{\downarrow \\ \text{terme lié au} \\ \text{facteur de} \\ \text{corrélation}}}{C} \quad (\text{IV-16})$$

L'interprétation des valeurs de ΔQ n'est néanmoins pas simple puisqu'il faut évaluer d'abord le terme C pour pouvoir préciser, à partir des résultats expérimentaux, les caractéristiques des interactions lacune-impureté. En principe, l'évaluation du terme C nécessite la connaissance des fréquences de sauts, w_A , w'_A , w''_A , w'''_A et w_B (cf. Eq. IV-9). Or on ne dispose pas de modèles suffisamment élaborés pour évaluer ces termes.

La méthode générale de détermination du facteur de corrélation f_B consiste à exprimer ce facteur en fonction de paramètres accessibles à l'expérience ; ces paramètres sont le rapport du coefficient d'hétérodifusion au coefficient d'autodiffusion correspondant $D_{B(A)}^\circ / D_A^\circ(A)$ et le terme "b" qui traduit l'effet du soluté sur le coefficient d'autodiffusion de l'élément A dans les alliages AB riches en A :

$$D_A^* (X_B) = D_{AA}^\circ (1 + b X_B) \quad (\text{IV-17})$$

Ces deux quantités, $D_{B(A)}^\circ / D_A^\circ(A)$ et b, s'expriment, comme f_B , en fonction des fréquences de saut w_i . Malheureusement, d'autres termes interviennent dans leurs expressions et l'on ne dispose pas d'une relation simple entre f_B , $D_{B(A)}^\circ / D_A^\circ(A)$ et b. Sans introduire d'hypothèses simplificatrices dans la description des mouvements atomiques, Howard et Manning [89] ont récemment établi une méthode qui permet de calculer les domaines de variation des fréquences w_i compatibles avec les valeurs expérimentales de $D_{B(A)}^\circ / D_A^\circ(A)$ et de b ; néanmoins, ces calculs ne permettent pas de déduire les valeurs probables de f_B (ni celles de C). Deux méthodes cependant permettent le calcul de f_B en fonction de $D_{B(A)}^\circ / D_A^\circ(A)$ et de b dans le cas où l'interaction lacune-impureté est soit faible, soit forte. En effet, dans ces cas limites, des simplifications importantes apparaissent. Bien qu'il ne soit pas possible de prévoir la nature des interactions lacune-impureté dans les métaux de transition, nous avons appliqué successivement ces deux méthodes aux solutions étudiées pour essayer d'interpréter les valeurs de ΔQ obtenues. Le calcul de C est effectué à partir de deux valeurs de f_B [$C = R \Delta \ln f_B / \Delta (1/T)$].

Dans le modèle des interactions fortes [90], les valeurs de C obtenues pour certaines solutions varient énormément avec la température ; ainsi $C_{Co(Ni)}$ varie de - 12 Kcal à - 4 Kcal entre 1350°C et 1050°C. Ces variations très importantes mettent en doute les hypothèses simplificatrices du modèle et suggèrent qu'il est inapplicable à ces solutions.

Dans le cas d'une interaction lacune-impureté faible, Lidiard [85] a établi l'expression suivante du facteur de corrélation :

$$f_B = 1 - \frac{4 f_A}{b+18} \frac{D_{B(A)}^\circ}{D_A^\circ(A)} ; \quad f_A = 0,78 \quad (\text{IV-18})$$

Il faut noter que ce calcul ne donne qu'un ordre de grandeur de la valeur C : le paramètre b ne peut être qu'estimé, étant donné le faible nombre de données disponibles; sa variation avec la température est de plus souvent inconnue. En outre, des variations minimes du rapport $D_B^0(A)/D_A^0(A)$ provoquent de fortes variations du terme C.

A titre d'exemple, nous donnons dans le tableau (IV-14), les valeurs de f_B et de C à différentes températures pour la diffusion du cuivre et du fer dans le nickel où les interactions lacune-impureté sont probablement fortes ($\Delta Q = -6$ Kc.).

Tableau IV-14

$1/T^\circ K \times 10^4$	$f_{Cu(Ni)}$	$C_{Cu(Ni)}$	$f_{Fe(Ni)}$	$C_{Fe(Ni)}$
6	0,765	- 3850 cal/mole	0,794	- 2400 cal/mole
6,5	0,694	- 3920 cal/mole	0,748	- 3400 cal/mole
7	0,628	- 4200 cal/mole	0,687	- 4000 cal/mole
7,5	0,563	- 4100 cal/mole	0,62	- 3900 cal/mole
8	0,508		0,56	

On constate que la valeur du terme C n'est pas négligeable devant celle de ΔQ (cf. tableau IV-13). Quant aux variations avec la température, elles sont réduites. Pour les autres coefficients de diffusion, les valeurs du terme C sont beaucoup plus faibles, elles sont rassemblées dans le tableau (IV-15)

Tableau IV-15

	b	$1/T^\circ K \times 10^4$	f_B	C (calories)
Ni(Co)	2,5	7,5	0,879	300
		6,5	0,866	
Co(Ni)	0	7,5	0,733	- 1800
		6,5	0,804	
Ni(Fe)	5	7,5	0,955	500
		6,5	0,933	
Co(Fe)	2	7,5	0,936	400
		6,5	0,919	
Fe(Co)	0	7,5	0,574	- 2600
		6,5	0,653	

En associant les valeurs de C obtenues aux valeurs de ΔQ , on peut préciser le signe de $\Delta H_f + \Delta H_m$ dans les solutions binaires des métaux de transition du groupe du fer.

Solutions de nickel dans fer, de cobalt dans fer et de nickel dans cobalt

D'où $\Delta Z > 0$ $\Delta Q > 0$ $C > 0$

$$\Delta Q \sim \Delta H_f + \Delta H_m > 0$$

Solutions de fer dans cobalt, de cobalt dans nickel et de fer dans nickel

$\Delta Z < 0$ $\Delta Q < 0$ $C < 0$

$$\Delta H_f + \Delta H_m < 0$$

Est-il possible d'aller au-delà de ces conclusions, c'est-à-dire d'obtenir des informations sur ΔH_f et ΔH_m ?

L'étude théorique des défauts ponctuels peut être entreprise à partir de considérations élastiques ou électroniques. Les modèles élastiques sont simples et en contre partie assez grossiers. Ils sont fondés sur l'étude des variations de taille du défaut supposé placé dans un milieu isotrope et continu. Le fait de considérer une matrice métallique comme isotrope et continue est une grande limitation de ces modèles (il est difficile de choisir les constantes élastiques qui caractérisent un atome) ; de même le concept de "taille" est délicat. Il est donc illusoire de vouloir développer de tels traitements dans le cas de l'hétéro-diffusion, surtout lorsque l'on s'attache à des différences d'énergie minimes telles que ΔH_f et ΔH_m . Il semble préférable d'aborder le calcul des termes ΔH_f et ΔH_m à partir des théories électroniques. L'énergie d'interaction lacune-impureté ($B = -\Delta H_f$) peut être explicitée dans le cadre de ces théories à partir du calcul de l'interaction entre deux impuretés A et B ; ΔH_f est dû à l'effet du champ créé par l'une sur l'autre :

$$\Delta H_f = Z_A Z_B V(R) \quad (IV-19)$$

Z_A et Z_B sont les charges d'excès des impuretés par rapport à la matrice, $V(R)$ est le potentiel dû à une charge unitaire, R est la distance qui sépare les impuretés. La lacune est considérée comme impureté de charge propre nulle ; sa charge d'excès est donc opposée à la "valence" de la matrice. La valence de la matrice et la charge d'excès de l'impureté sont des notions délicates dès qu'il s'agit d'un métal de transition. La description du potentiel $V(R)$ est liée à l'évolution des théories électroniques. La formule (IV-19) montre à quelles difficultés on se heurte pour le calcul de ΔH_f .

Leclaire [86] a effectué le calcul de ΔH_f dans le cas d'impuretés de métaux normaux dissoutes dans les métaux monovalents (Cu, Au, Ag) en appliquant la méthode de Thomas-Fermi. D'autres modes de résolution plus élaborés tels que la méthode de Hartree ont conduit, dans les métaux mono et bi-valents, à des valeurs de ΔH_f légèrement différentes. Pour les interactions entre métaux de transition et métaux nobles, d'autres concepts doivent être introduits ; par exemple,

celui de niveaux virtuels liés qui a permis à Blandin et Deplante [87] le calcul de ΔH_f pour des éléments de transition dissous dans le cuivre. On conçoit dès lors que l'étape suivante : l'étude des impuretés de transition dissoutes dans un métal de transition, soit difficile à aborder ; en particulier, l'écran à la charge Z introduit par l'impureté est fourni essentiellement par les électrons d , et comme ceux-ci sont fortement localisés, on ne peut plus supposer que le potentiel varie lentement (comme dans le modèle Thomas-Fermi).

Les problèmes posés par le calcul des énergies de migration et de ΔH_m sont encore plus complexes : les atomes ne sont plus en position de site réticulaire, positions "stables", et les variations du potentiel électrostatique pour des distances courtes (distance interatomique) sont plus difficiles à prévoir. Les solutions asymptotiques - souvent utilisées par ailleurs - sont ici de peu d'intérêt. Aussi, les théories électroniques ont été rarement appliquées au calcul de ΔH_m . Nous avons vu, au sujet de ΔH_f , quelles difficultés apparaissent avec les métaux de transition. Les remarques précédentes montrent que les modèles ne permettent pas non plus de prévoir les valeurs de ΔH_m dans les solutions comportant un métal de transition.

Les théories disponibles ne permettent donc pas d'évaluer, pour le moment, la somme des termes $\Delta H_f + \Delta H_m$. Les résultats présentés dans cette étude pourront néanmoins guider les théoriciens dans l'élaboration de modèles de solutions de métaux de transition.

Tableau IV-1

Autodiffusion du nickel : D_{NiNi}

Méthode	Pureté %	Domaine de température T °C	D_0 cm ² /s	Q Kcal/mole	Référence
S.S.	99,98	1085 - 1300	2,59	69,5	Shinyayev [62]
S.S.		1110 - 1175	0,4	63,8	Reynolds [27]
A.R.	99,93	870 - 1250	1,27	66,8	Hoffman [63]
A.R.	99,92	1150 - 1400	5,12	71	MacEwan [64]
A.R.	99,97	1155 - 1373	1,39	65,9	Hässner [65]
A.R.	99,999	980 - 1398	1,77	68	Bakker [61]
S.S.	99,95	1042 - 1404	1,9	68	Monma [53]

Tableau IV-2

Autodiffusion du fer : D_{FeFe}

Méthode	Pureté %	Domaine de température T °C	D_0 cm ² /s	Q Kcal/mole	Référence
A.R.	99,99	920 - 1350	0,1	61	Guiraldenq [66]
S.S.	99,98	1000 - 1300	0,44	67	Mead-Birchenall [67]
D.S.	99,98	950 - 1400	0,58	67,9	Buffington [68]
A.R.	99,94	1075 - 1340	1,05	67,8	Sparke [70]
A.R.	99,1	1000 - 1300	0,76	68	Gruzin [71]

A.R. Activité résiduelle
D.S. Décroissance superficielle
S.S. Sectionnement en série

Tableau IV-3
Autodiffusion du cobalt : D_{CoCo}

Méthode	Pureté %	Domaine de température T °C	D_o cm ² /s	Q Kcal/mole	Référence
D.S.	98,7	1050 - 1250	0,367	67	Nix - Jaumot [72]
D.S.	99,9	1000 - 1250	0,03	61,9	Ruder [73]
A.R.	98,4	1000 - 1300	0,2	62	Gruzin [7]
S.S.	99,9	1100 - 1405	0,83	67,7	Mead [74]
		1192 - 1297	0,17	62,2	Hirano [75]
A.R.	99,5	1047 - 1311	1,66	68,7	Hässner [65]
		1057 - 1306		72	Million-Kucera [91]

Tableau IV-3 bis
Valeurs des coefficients d'autodiffusion du
cobalt

Température	1/T (°K) ⁻¹	Durée de recuit	$D_{Co/Co}$ cm ² /s
1120°C	$7,18 \times 10^{-4}$	161 h	$0,28 \times 10^{-10}$
1140°C	$7,08 \times 10^{-4}$	161 h	$0,40 \times 10^{-10}$
1192°C	$6,83 \times 10^{-4}$	102 h	$0,60 \times 10^{-10}$
1243°C	$6,60 \times 10^{-4}$	71 h	$1,59 \times 10^{-10}$
1270°C	$6,49 \times 10^{-4}$	72 h	$1,84 \times 10^{-10}$
1279°C	$6,45 \times 10^{-4}$	72 h	$2,10 \times 10^{-10}$
1280°C	$6,45 \times 10^{-4}$	16 h	$2,90 \times 10^{-10}$
1322°C	$6,27 \times 10^{-4}$	24 h	$4,79 \times 10^{-10}$
1324°C	$6,26 \times 10^{-4}$	25 h	$4,53 \times 10^{-10}$
1350°C	$6,16 \times 10^{-4}$	23 h	$6,50 \times 10^{-10}$
1360°C	$6,12 \times 10^{-4}$	14 h	$7,17 \times 10^{-10}$
1370°C	$6,09 \times 10^{-4}$	20 h 45	$7,80 \times 10^{-10}$

Tableau IV-4

Etudes d'hétérodiffusion du fer, du nickel et du cobalt dans le fer, le nickel et le cobalt par radiotraceurs

Diffusion	Méthode	Pureté %	Domaine de température T°C	N	D ₀ cm ² /s	Q Kcal/mole	Référence
D° Ni(Fe)	A.R./D.S.	99,97	930 - 1050	4	0,77	67	Hirano [76]
	D.S.	99,91	1152 - 1400	5	9,2	77,6	MacEwan [64]
D° Co(Fe)	A.R.		1050 - 1250		1,2 × 10 ⁵	104	Gruzin [77]
	A.R.		1100 - 1200		300	87	Gruzin [78]
	S.S.	99,98	1138 - 1340	5	1,25	72,9	Suzuoka [79]
D° Ni(Co)	A.R.	99,3	1192 - 1297	4	0,10	60,2	Hirano et Coll. [75]
	A.R.	99,5	1227 - 1416	4	3,35	71	Hässner et Lange [65]
	D.S.	99,5	1152 - 1400	5	1,25	72,1	MacEwan et Coll. [64]
D° Fe(Co)	D.S.	99,97	930 - 1240	9	0,2	55,5	Aucouturier
	S.S.	99,9	1104 - 1303	3	0,21	62,7	Mead [80] Birchenall [74]
D° Fe(Ni)	A.R.		950 - 1150		8 × 10 ⁻³	51	Neiman [81]
	A.R.	> 99	900 - 1150	11	0,8	61	Guiraldenq [66]
D° Co(Ni)	D.S.	99,9	900 - 1250	2	1,46	68,3	Ruder et Birchenall [73]
	A.R.	99,98	748 - 1192	9	0,75	64,7	Hirano [75]
	A.R.	99,8	1149 - 1390	4	1,39	65,9	Hässner et Lange [65]
			1095 - 1193	2		66,3	MacCoy et Murdock [82]

Tableau IV-5

Valeurs des coefficients d'hétérodiffusion du nickel dans le fer

Température	Durée du recuit	Nature du couple	$D_{Ni(Fe)}^*$
1140°C	5 h	Film mince	8×10^{-12}
1176°C	41 h 45	Film mince	$1,4 \times 10^{-11}$
1250°C	20 h 50	Film mince	$5,06 \times 10^{-11}$
1297°C	7 h 15	Film mince	$1,15 \times 10^{-10}$
1360°C	2 h 53	Film mince	$2,9 \times 10^{-10}$
1136°C	72 h	Fe 70- Ni 30 / Fe	$7,2 \times 10^{-12}$
1136°C	95 h	Fe 70 - Ni 30 / Fe	$7,85 \times 10^{-12}$
1200°C	70 h	Fe 70 - Ni 30 / Fe	$2,4 \times 10^{-11}$
1305°C	23 h 55	Fe 70 - Ni 30 / Fe	$1,15 \times 10^{-10}$
1136°C	72 h	Fe/Ni	$8,3 \times 10^{-12}$
1136°C	116 h	Fe/Ni	$8,3 \times 10^{-12}$
1190°C	59 h 1	Fe/Ni	$2,03 \times 10^{-11}$
1258°C	49 h 15	Fe/Ni	6×10^{-11}
1315°C	24 h 40	Fe/Ni	$1,33 \times 10^{-10}$

Tableau IV-6

Valeurs des coefficients d'hétérodiffusion du cobalt dans le fer

Température	Durée du recuit	Nature du couple	$D_{Co(Fe)}^*$
1140°C	5 h	Film mince	$8,5 \times 10^{-12}$
1176°C	41 h 45	Film mince	$1,7 \times 10^{-11}$
1250°C	20 h 50	Film mince	$5,1 \times 10^{-11}$
1297°C	7 h 14	Film mince	$1,1 \times 10^{-10}$
1360°C	2 h 53	Film mince	$2,9 \times 10^{-10}$
1136°C	48 h 5	Fe 70 - Co 30 / Fe	7×10^{-12}
1200°C	50 h	Fe 88 - Co 12 / Fe	$2,3 \times 10^{-11}$
1200°C	70 h	Fe 75 - Co 25 / Fe	$2,4 \times 10^{-11}$
1260°C	19 h 27	Fe 88 - Co 12 / Fe	$6,4 \times 10^{-11}$
1136°C	48 h 30	Fe/Co	$8,9 \times 10^{-12}$
1136°C	116 h	Fe/Co	8×10^{-12}
1190°C	59 h 06	Fe/Co	$1,75 \times 10^{-11}$
1280°C	20 h	Fe/Co	8×10^{-11}
1315°C	24 h 40	Fe/Co	$1,33 \times 10^{-10}$
1356°C	6 h	Fe/Co	$2,32 \times 10^{-10}$
1360°C	6 h 10	Fe/Co	$3,5 \times 10^{-10}$

Tableau IV-7

Valeurs des coefficients d'hétérodiffusion du fer dans le nickel

Température	Durée du recuit	Nature du couple	$D_{Fe(Ni)}^{\circ}$
1136°C	116 h	Fe 30 - Ni 70 / Ni	$1,05 \times 10^{-10}$
1200°C	70 h	Fe 30 - Ni 70 / Ni	$3,23 \times 10^{-10}$
1136°C	72 h	Fe/Ni	$1,13 \times 10^{-10}$
1136°C	116 h	Fe/Ni	$1,15 \times 10^{-10}$
1190°C	59 h 06	Fe/Ni	$2,48 \times 10^{-10}$
1200°C	27 h 25	Fe/Ni	$3,3 \times 10^{-10}$
1258°C	49 h 15	Fe/Ni	$6,85 \times 10^{-10}$
1315°C	24 h 40	Fe/Ni	$1,44 \times 10^{-9}$
1356°C	6 h	Fe/Ni	$2,2 \times 10^{-9}$

Tableau IV-8

Valeurs des coefficients d'hétérodiffusion du cobalt dans le nickel

Température	Durée du recuit	Nature du couple	$D_{Co(Ni)}^{\circ}$
1370°C	2 h 30	Film mince	$1,66 \times 10^{-9}$
1136°C	116 h	Co/Ni	$6,7 \times 10^{-11}$
1168°C	93 h 30	Co/Ni	$1,1 \times 10^{-10}$
1190°C	59 h 06	Co/Ni	$1,5 \times 10^{-10}$
1258°C	48 h	Co/Ni	$4,1 \times 10^{-10}$
1280°C	20 h	Co/Ni	$5,45 \times 10^{-10}$
1300°C	15 h	Co/Ni	$6,7 \times 10^{-10}$
1315°C	24 h 40	Co/Ni	$7,5 \times 10^{-10}$
1356°C	6 h	Co/Ni	$1,4 \times 10^{-9}$

Tableau IV-9

Valeurs des coefficients d'hétérodiffusion du fer dans le cobalt

Température	Durée du recuit	Nature du couple	$D_{Fe(Co)}^0$
1200°C	50 h	Fe 90 - Co 10 / Co	$1,05 \times 10^{-10}$
1136°C	72 h	Fe/Co	4×10^{-11}
1136°C	94 h	Fe/Co	4×10^{-11}
1136°C	116 h	Fe/Co	$4,2 \times 10^{-11}$
1190°C	59 h 06	Fe/Co	$8,4 \times 10^{-11}$
1200°C	27 h 25	Fe/Co	$1,05 \times 10^{-10}$
1258°C	49 h 15	Fe/Co	$2,4 \times 10^{-10}$
1315°C	24 h 40	Fe/Co	5×10^{-10}
1356°C	6 h	Fe/Co	$7,8 \times 10^{-10}$

Tableau IV-10

Valeurs des coefficients d'hétérodiffusion du nickel dans le cobalt

Température	Durée du recuit	Nature du couple	$D_{Ni(Co)}^0$
1222°C	43 h 25	Film mince	6×10^{-11}
1260°C	19 h 27	Film mince	10^{-10}
1370°C	3 h 32	Film mince	$4,45 \times 10^{-10}$
1136°C	116 h	Co/Ni	$1,5 \times 10^{-11}$
1168°C	93 h 30	Co/Ni	$2,5 \times 10^{-11}$
1190°C	59 h 06	Co/Ni	$3,7 \times 10^{-11}$
1258°C	48 h	Co/Ni	$1,07 \times 10^{-10}$
1280°C	20 h	Co/Ni	$1,36 \times 10^{-10}$
1300°C	15 h	Co/Ni	$1,95 \times 10^{-10}$
1315°C	24 h 40	Co/Ni	$2,3 \times 10^{-10}$
1356°C	6 h	Co/Ni	$3,8 \times 10^{-10}$

CONCLUSIONS

Cette étude de l'interdiffusion dans plusieurs systèmes binaires (Fe-Ni, Fe-Co, Co-Ni, Cu-Au, Cu-Pd, Pd-Ni) a permis d'apporter les résultats suivants :

le processus de diffusion ne crée pas, dans ces systèmes et pour des températures voisines de $0,7 T_f$, de perturbations de la zone de diffusion suffisantes pour que le transport atomique total soit modifié ; en effet, nous n'avons obtenu aucune différence entre les valeurs du coefficient d'interdiffusion provenant de couples à fort gradient initial (couples de métaux purs) et de couples à faible gradient (couples différentiels). En particulier, ni un effet Kirkendall important, ni de grandes variations du paramètre réticulaire dans la zone de diffusion ne conduisent à des valeurs anormales du coefficient d'interdiffusion. L'étude de l'hétérodiffusion du fer et du cobalt dans le nickel, du nickel et du cobalt dans le fer, du fer et du nickel dans le cobalt, ne révèle, non plus, aucune influence du gradient initial de concentration sur la valeur des coefficients correspondants.

Des perturbations importantes apparaissent cependant dans les cas où existe un effet Kirkendall prononcé lorsque les métaux utilisés ne sont pas de grande pureté : ce sont les pores qui se forment par précipitation de lacunes en sursaturation du côté de l'élément le plus "rapide". L'étude du système fer-nickel confirme l'influence de la pureté des matériaux (du fer en l'occurrence) sur la germination des pores dans les couples de diffusion : alors que ceux-ci apparaissent rarement dans les couples fer de zone fondue - nickel, ils sont nombreux, de formes plus ou moins régulières (microfissures), dans les couples fer électrolytique - nickel : les inclusions d'oxyde et les diverses impuretés favorisent nettement la germination. Ces pores constituent alors des courts-circuits de diffusion efficaces, tant par leur nombre important que par la rapidité du transport atomique sur leur surface interne. L'augmentation du transport atomique dépend cependant de la température ; elle disparaît au-dessus de 1200°C dans le système Fe-Ni : l'annihilation des lacunes est plus facile et la diffusion dans les pores moins efficace (par rapport à la diffusion lacunaire) qu'aux températures plus basses. Dans les couples d'alliages, les pores ne se développent pas et l'on obtient des valeurs du coefficient d'interdiffusion identiques à celles déterminées dans les couples de métaux très purs. En effet, la sursaturation en lacunes est faible et les contraintes qui peuvent favoriser le développement des défauts structuraux sont atténuées. L'étude de l'effet Kirkendall dans le système Fe-Ni montre également l'influence de la porosité sur le transport atomique : le déplacement de repères placés dans l'interface de soudure est, à basse température ($0,7 T_f$), plus important dans les couples préparés avec du fer électrolytique que dans ceux réalisés avec

du fer de zone fondue. De plus, les repères eux-mêmes introduisent une perturbation qui accroît la diffusion à leur niveau et, par suite, augmente leur déplacement. Ces perturbations disparaissent lorsque l'on réalise les expériences de diffusion sous une légère pression uniaxiale ($\sim 100 \text{ kg/cm}^2$).

En résumé, l'emploi de matériaux de grande pureté empêche la formation de porosité qui est la seule modification structurale importante des zones de diffusion. En l'absence de porosité, le processus d'interdiffusion n'est pas perturbé par les autres modifications structurales et il correspond à un mécanisme purement lacunaire (si, toutefois, le métal contient peu de défauts - joints de grains ... - au moment du traitement de diffusion). Il n'y a donc pas d'ambiguïté sur la signification du coefficient d'interdiffusion et ses valeurs ne dépendent que de la température et de la composition. Ainsi, dans ces conditions, l'interprétation théorique des paramètres de diffusion expérimentaux peut être tentée.

Les variations du coefficient d'interdiffusion avec la composition ont été déterminées à plusieurs températures dans les systèmes Fe-Ni, Fe-Co, Co-Ni, Cu-Au, Cu-Pd et à une seule température dans le système Ni-Pd. Elles sont bien décrites par la relation de VIGNES et BIRCHENALL.

D'autre part, les résultats des mesures de l'effet Kirkendall dans le système Fe-Ni ont permis de vérifier la validité des relations de MANNING.

L'étude de l'hétérodiffusion du fer et du cobalt dans le nickel, du cobalt et du nickel dans le fer, du fer et du nickel dans le cobalt montre que, pour un solvant donné, l'énergie d'activation croît de façon pratiquement linéaire avec le numéro atomique du soluté $[Q_{\text{Fe}}(A) < Q_{\text{Co}}(A) < Q_{\text{Ni}}(A)]$; (A = Fe, Ni, Co) : ce sens de variation est opposé à celui observé pour la diffusion d'impuretés normales dans les métaux nobles. Une analyse plus détaillée des valeurs de $\Delta Q = Q_B(A) - Q_{AA}$ en termes d'énergies caractéristiques des lacunes est rendue difficile sinon impossible par la présence, dans l'expression de ΔQ , d'un terme lié au facteur de corrélation f_B . En effet, le facteur de corrélation ne peut pas être déterminé à partir des mesures "classiques" de diffusion. Les mesures de l'effet isotopique permettent théoriquement de calculer sa valeur mais comme la différence de vitesse de diffusion de deux isotopes est de quelques pour cent seulement, la précision du calcul est réduite. On peut espérer obtenir des résultats plus satisfaisants à partir de la détermination des fréquences de saut par des techniques telles que l'effet Mössbauer ou la résonance magnétique nucléaire ; cependant le manque de précision des mesures rend encore illusoire un calcul correct du facteur de corrélation.

BIBLIOGRAPHIE

- (1) L. BOLTZMANN, *Ann. Physik.*, **53**, 959, (1894)
- (2) C. MATANO, *Jap. J. Phys.*, **8**, 109, (1933)
- (3) R.W. BALUFFI, *Acta Met.*, **8**, 871, (1960)
- (4) J. CRANK, "*The mathematics of diffusion*", *Oxford University Press*, (1956)
p. 219
- (5) M. COHEN, C. WAGNER, J.E. REYNOLDS, *Trans. AIME*, **197**, 1534, (1953)
et **200**, 702, (1954)
- (6) L. HALL, *J. Chem. Phys.*, **21**, 87, (1953)
- (7) P.L. GRUZIN, *Dokl. Akad. Nauk. SSSR.*, **86**, 289, (1952)
- (8) J. LEVASSEUR, J. PHILIBERT, *C.R. Acad. Sc. Paris*, **264**, C, 277, (1967)
- (9) J. PHILIBERT, *Métaux Corrosion Industries*, n° 465, 466 et 467, (1964)
- (10) B. Ya. PINES, A.F. SIRENKO, *Fiz. Metal. Metalloved*, **22**, n° 3, p. 392-399,
(1966)
- (11) K. HIRANO, M. COHEN, B.L. AVERBACH, N. UJIYE, *Trans. AIME*, **227**, 950, (1963)
- (12) A.F. FORESTIERI, L.A. GIRIFALCO, *J. Phys. Chem. Sol.*, **10**, 99, (1959)
- (13) C.H. LEE, R. MADDIN, *Trans. AIME*, **215**, 397, (1959)
J. Appl. Phys., **32**, 1846, (1961)
- (14) S.R. BOKHSTEIN, T.E. GUDKOVA, A.A. ZHUKHOVITSKII, S.T. KISHIN, *Dokl. Akad. Nauk. SSSR.*, **121**, 1015, (1958)
- (15) O.D. SHERBY, P.M. BURKE, "*Progress in Materials Science*" - Vol. 13, n° 7,
(1967)
- (16) F.N. RHINES, R.F. MEHL, *Trans. AIME*, **128**, 185, (1938)
- (17) R.S. BARNES, *Proc. Phys. Soc. (London)*, **65** B, 512, (1952)
- (18) R.W. BALUFFI, *J. Appl. Phys.*, **65**, 512, (1952)
- (19) V.Y. DOO, R.W. BALUFFI, *Acta Met.*, **6**, 428, (1958)
- (20) J. BARDEEN, C. HERRING, "*Atom Movement*" - A.S.M., 87, (1951)
- (21) J. FRIEDEL, "*Dislocations*" - *Pergamon Press* (1964)
- (22) S. PRUSSIN, *J. Appl. Phys.*, **32**, 1876, (1961)
- (23) H.J. QUEISSNER, *J. Appl. Phys.*, **32**, 1776, (1961)
- (24) E. LEVINE, J. WASHBURN, G. THOMAS, *J. Appl. Phys.*, Vol. 38, n° 1, 81-87,
(1967)
- (25) J.E. LAWRENCE, *J. Appl. Phys.*, Vol. 37, n° 11, 4106-4112, (1966)

- (26) T.J. PARKER, *J. Appl. Phys.*, Vol. 38, n° 9, 3475-3477, (1967)
- (27) J.E. REYNOLDS, B.L. AVERBACH, M. COHEN, *Acta Met.*, 5, 29, (1957)
- (28) J.I. GOLDSTEIN, R.E. HANNEMAN, R.E. OGILVIE, *Trans. AIME*, 233, 812, (1965)
- (29) C.S. HARTLEY, "Diffusion in b.c.c. metals" - *A.S.M.*, p. 52-70, (1965)
- (30) R.S. BARNES, D.J. MAZEY, *Acta Met.*, Vol. 6, 1-7, (1958)
- (31) C. MONTY, A. ZEMSKOFF, Y. ADDA, *Rapport C.E.A.* - DM/1713, 11 Juin 1968
- (32) A.E. AUSTIN, N.A. RICHARD, V.E. WOOD, *J. Appl. Phys.*, Vol. 37, 3650, (1966)
- (33) F. ROUX, A. VIGNES, *Communication privée*
- (34) J. TALBOT, "Nouvelles propriétés physiques et chimiques des métaux de haute pureté" - Paris 1959 (C.N.R.S.)
- (35) M. AUCOUTURIER, *Thèse* - Paris 1964
- (36) F.W. CLINARD, O.O. SHERBY, *Trans. AIME*, Vol. 233, 1975, (1965)
- (37) R. SIFFERLEN, *Mémoires Scientifiques Rev. Métallurgie*, LXV, Juin 1968
- (38) J. LEVASSEUR, J. PHILIBERT, *C.R. Acad. Paris*, 264, C, 380, (1967)
- (39) D.J. KIRWAN, *Master - University of Delaware*, (1964)
- (40) C. WELLS, R.F. MEHL, *Metals Tech. J.P.*, 1281, January 1941
- (41) H.W. MEAD, *Ph.D. Thesis*, University of Birmingham, (1950)
- (42) T. HEUMANN, A. KOTTMAN, *Z. Metallkunde*, 44, 139, (1953)
- (43) D.E. THOMAS, C.E. BIRCHENALL, *Trans. AIME*, 192, 867, (1952)
- (44) J.H. HARRINGTON, *Master - University of Delaware*
- (45) A. VIGNES, C.E. BIRCHENALL, *Acta Met.*, Vol. 16, 1117, September 1968
- (46) R. HULTGREN, R.L. ORR, P.D. ANDERSON, K.K. KELLEY, "Selected values of thermodynamic properties of metals and alloys" - Wiley 1963
- (47) L.R. BIDWELL, R. SPEISER, *Acta Met.*, Vol. 13, 61, (1965)
- (48) U. DEHLINGER, *Z. Physik*, Vol. 102, 633, (1936)
- (49) L.S. DARKEN, *Trans. AIME*, 175, 184, (1948)
- (50) J.R. MANNING, *Acta Met.*, Vol. 15, 817, (1967)
- (51) T. HEUMANN, "La diffusion dans les métaux" - *Bibliot. Techn. Philips*, p. 59, (1957)
- (52) J.R. MANNING, *Phys. Rev.*, 116, 69, (1959)
- (53) K. MONMA, *J. Jap. Inst. Met.*, 28, 188, (1964)
- (54) J. LEVASSEUR, J. PHILIBERT, *C.R. Acad. Sci. Paris*, 267, 1562-1565, (1968)
- (55) M. WANNIN, A. KOHN, *C.R. Acad. Sci. Paris*, 267, 1558-1561, (1968)
- (56) B. FLEISHER, J.F. ELLIOTT, "The physical chemistry of metallic solutions and intermetallic compounds", Vol. 1, p. 2, F.H.M.S.O., (1959)
- (57) T. HIRONE, N. KUNITOMI, M. SAKAMATO, *J. Phys. Soc. Japan*, 13, 840, (1958)
- (58) T. OKADA, "Radioisotopes", Vol. 5, n° 4, 169, (1966)

- (59) A. SEEGER, G. SCHOTTKY, D. SCHUMACHER, *Phys. Stat. Sol.*, **11**, 363, (1965)
- (60) C.A. MACHLIET, *Phys. Rev.*, **109**, (6), 1964, (1958)
- (61) H. BAKKER, *Phys. Stat. Sol.*, **28**, 569, (1968)
- (62) A.Y. SHINYAYEV, *Phys. Metals Metallog.*, **15**, 1, 100, (1963)
- (63) R.E. HOFFMAN, F.W. PIKUS, R.A. WARD, *Trans. Met. Soc. AIME*, **206**, 483, (1956)
- (64) J.R. MacEWAN, J.V. MacEWAN, L. YAFFE, *Can. J. Chem.*, **37**, (10), 1629, (1959)
- (65) A. HASSNER, W. LANGE, *Phys. Stat. Sol.*, **8**, 77, (1965)
- (66) P. GUIRALDENQ, *Thèse* - Paris 1964
- (67) H.W. MEAD, C.E. BIRCHENALL, *Trans. Met. Soc. AIME*, **206**, 1336, (1956)
- (68) F.S. BUFFINGTON, I.D. BAKALAR, M. COHEN, *"Physics of powder metallurgy, McGraw-Hill, New York*, p. 92, (1951)
- (69) T. HEUMANN, R. IMM, *J. Phys. Chem. Solids*, **29**, 1613-1621, (1968)
- (70) B. SPARKE, D.W. JAMES, G.M. LEAK, *J. Iron Steel Inst.*, **203**, (2), 152, (1965)
- (71) P.L. GRUZIN, *Probl. Metalloved. i. Fiz. Met.*, **3**, 201, (1952)
- (72) F.C. NIX, F.E. JAUMOT, *Phys. Rev.*, **82**, 72, (1951)
- (73) R.C. RUDER, C.E. BIRCHENALL, *Trans. Met. Soc. AIME*, **191**, 142, (1951)
- (74) H.W. MEAD, C.E. BIRCHENALL, *Trans. Met. Soc. AIME*, **203**, (9), 994, (1955)
- (75) K. HIRANO, R.P. AGARWALA, B.L. AVERBACH, M. COHEN, *J. Appl. Phys.*, **33**, (10), 3049, (1962)
- (76) K. HIRANO, M. COHEN, B.L. AVERBACH, *Acta Met.*, **9**, (51), 440, (1961)
- (77) P.L. GRUZIN, *Dokl. Akad. Nauk SSSR.*, **94**, 681, (1954)
- (78) P.L. GRUZIN, D.F. LITVIN, *Probl. Metalloved. i. Fiz. Met.*, **4**, 486, (1955)
- (79) T. SUZUOKA, *Trans. J.I.M.*, **2**, 176, (1961)
- (80) M. AUCOUTURIER, P. LACOMBE, *Cobalt*, **28**, 1, (1965)
Acta Met., **13**, 125, (1965)
- (81) M.B. NEIMAN, A.F. SHINYAYEV, B.G. DZANTIEV, *Dokl. Akad. Nauk SSSR*, **91**, 265, (1953)
- (82) H.E. MacCOY, J.F. MURDOCK, *Trans. A.S.M.*, **56**, 11, (1963)
- (83) A.B. MARTIN, R.P. JOHNSON, F. ASARO, *J. Appl. Phys.*, **25**, 369, (1964)
- (84) D. DUHL, K. HIRANO, M. COHEN, *Acta Met.*, **11**, (1), 1, (1963)
- (85) A.B. LIDIARD, *Phil. Mag.*, **5**, 1171, (1960)
- (86) A.D. LECLAIRE, *Phil. Mag.*, **7**, 141, (1962)
- (87) J.L. DEPLANTE, A. BLANDIN, *J. Phys. Chem. Solids*, **26**, 381, (1965)
- (88) K. MONMA, H. SUTO, H. OIKAWA, *Nippon Kink. Gakk.*, **28**, 192, (1964)
- (89) R.E. HOWARD, J.R. MANNING, *Phys. Rev.*, **154**, 3, 561, (1967)
- (90) K. COMPAN, Y. HAVEN, *Trans. Farad. Soc.*, **52**, 786, (1956)
- (91) B. MILLION, J. KUCERA, *Acta Met.*, **17**, 339, (1969)

Nom de l'Etudiant : BADIA Michel

Nature de la thèse : DOCTORAT ES SCIENCES APPLIQUEES

Titre de la thèse : CONTRIBUTION A L'ETUDE DES PHENOMENES D'INTERDIFFUSION
DANS LES ALLIAGES BINAIRES DE SUBSTITUTION ET D'HETERO-
DIFFUSION DANS LES METAUX DE TRANSITION DU GROUPE DU
FER

Vu, Approuvé
et Permis d'Imprimer

Nancy, le 29 Mai 1969

Le Doyen,

J. AUBRY

Cet exemplaire est imprimé à des
fins particulières et ne peut en
aucun cas être vendu.

Achevé d'imprimer le 2 Juin 1969
au Service de Reproduction de l'Ecole des Mines
Parc de Saurupt - 54 NANCY

Dépôt légal n° 1 Faculté des Sciences Editeur
2ème Trimestre 1969

